

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

2002-302623

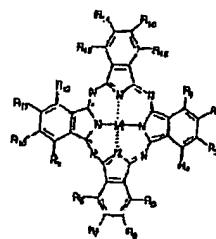
[Problem]

The problems are to provide a novel dye which has an absorption feature excelling in color reproducing capability as a dyestuff for the three primary colors, and sufficient fastnesses to light, heat, humidity and the active gases present in the ambient environment, provide a colored composition which can yield a colored image and a color image-forming material both excelling in color hue and fastness, and provide an ink for inkjet recording and an inkjet recording method both of which can yield images having desirable color hues and marked fastnesses to light and the active gases present in the ambient environment, in particular, to ozone gas, by virtue of using a phthalocyanine-based dye derivative.

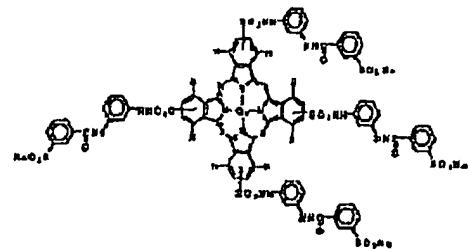
[Means for Resolution]

A phthalocyanine-based dyestuff of general formula I which has four or more substituted sulfamoyl groups wherein at least one of the substituents is an ionic hydrophilic group.

Formula I



Compound 130



(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-302623

(P2002-302623A)

(43) 公開日 平成14年10月18日 (2002.10.18)

(51) Int.Cl.⁷
C 0 9 B 47/26
B 4 1 J 2/01
B 4 1 M 5/00
C 0 9 D 11/00
// C 0 7 D 487/22

識別記号

F I
C 0 9 B 47/26
B 4 1 M 5/00
C 0 9 D 11/00
C 0 7 D 487/22
B 4 1 J 3/04

テ-マ-ト⁷ (参考)
2 C 0 5 6
E 2 H 0 8 6
4 C 0 5 0
4 J 0 3 9
1 0 1 Y

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 47 頁)

(21) 出願番号 特願2001-226275 (P2001-226275)
(22) 出願日 平成13年7月26日 (2001.7.26)
(31) 優先権主張番号 特願2001-24352 (P2001-24352)
(32) 優先日 平成13年1月31日 (2001.1.31)
(33) 優先権主張国 日本 (JP)

(71) 出願人 000005201
富士写真フィルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地
(72) 発明者 立石 桂一
神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フィルム株式会社内
(72) 発明者 野呂 正樹
神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フィルム株式会社内
(74) 代理人 100105647
弁理士 小栗 昌平 (外4名)

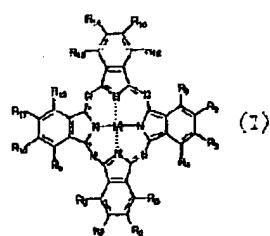
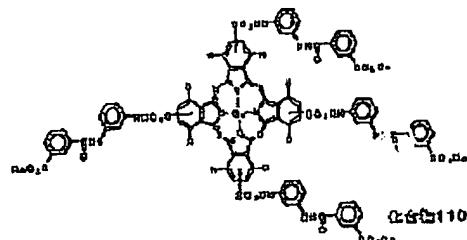
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フタロシアニン化合物、それを含むインクジェット記録用インク及びインクジェット記録方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 三原色の色素として色再現性に優れた吸収特性と、光、熱、湿度および環境中の活性ガスに十分な堅牢性を有する新規な色素、色相と堅牢性に優れた着色画像や着色材料を与える着色組成物、並びにフタロシアニン系色素誘導体の使用により良好な色相を有し、光及び環境中の活性ガス、特にオゾンガスに堅牢性の高い画像を形成できるインクジェット記録用インク及びインクジェット記録方法を提供する。

【解決手段】 4個以上の置換スルファモイル基を有し、少なくとも1つの置換基はイオン性親水性基である一般式Iのフタロシアニン系色素。具体的には化合物110が例示される。



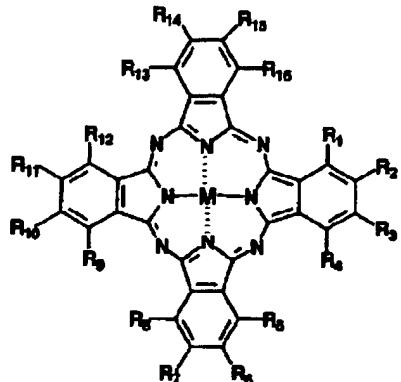
【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(I)で表されるフタロシア*

*ニン化合物を含有することを特徴とする着色組成物。

【化1】

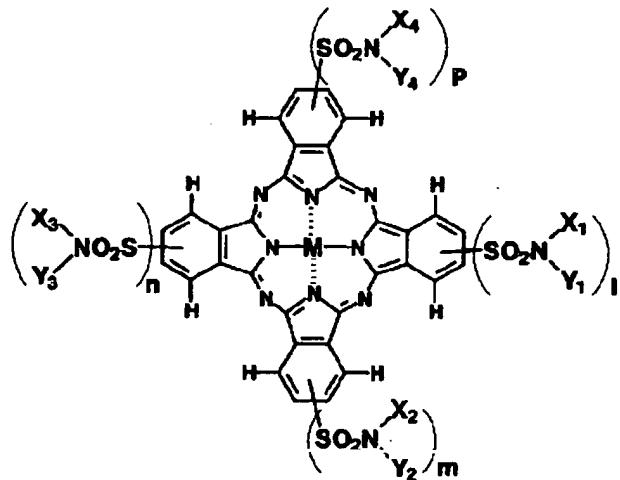
一般式(I)



一般式(I)中: R₁、R₄、R₅、R₈、R₉、R₁₂、R₁₃、及びR₁₆は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホニアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、ホスホリル基、またはアシル基を表し、各々はさらに置換基を有してもよい。R₂、R₃、R₆、

※30 【化2】

一般式(II)

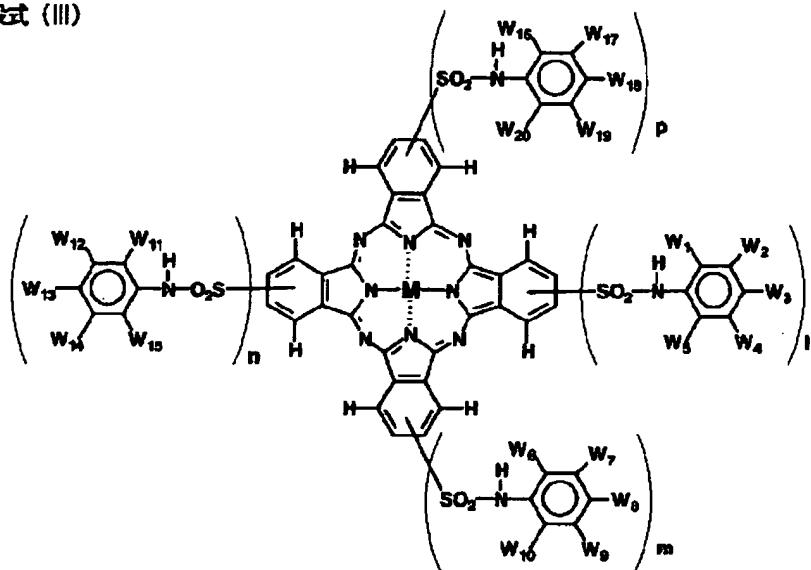


一般式(II)中: X₁、X₂、X₃、及びX₄は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル

基、置換もしくは無置換のアラルキル基、または置換もしくは無置換のヘテロ環基を表す。Y₁、Y₂、Y₃、及びY₄は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置

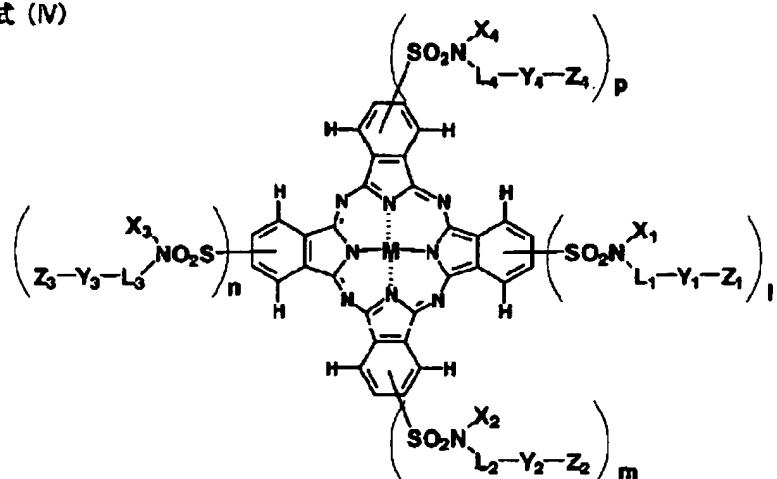
換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアリール基を表し、且つY₁、Y₂、Y₃、及びY₄の少なくとも1つは、イオン性親水性基を置換基として有する。Mは、一般式(I)のMと同義である。l、m、n、pは、それぞれ独立に、1または2の整数を表す。*

一般式(III)



一般式(III)中: W₁～W₂₀は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホニアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、スルフィニル基、※

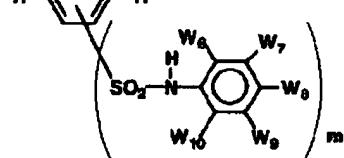
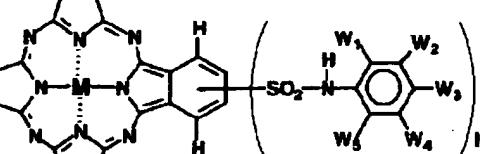
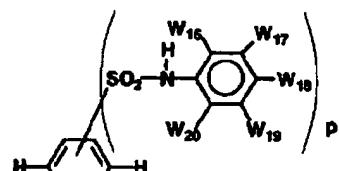
一般式(IV)



一般式(IV)中: L₁、L₂、L₃、L₄はそれぞれ独立

*【請求項4】一般式(II)で表されるフタロシアニン化合物が、下記一般式(III)で表されるフタロシアニン化合物であることを特徴とする請求項3に記載のインクジェット記録用インク。

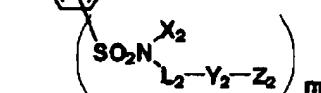
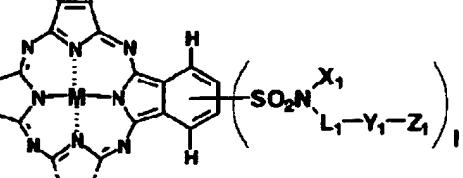
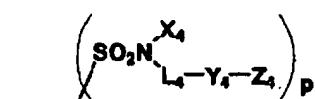
【化3】



※ホスホリル基、アシル基またはイオン性親水性基を表し、各々はさらに置換基を有してもよい。但し、W₁～W₆、W₆～W₁₀、W₁₁～W₁₅、及びW₁₆～W₂₀の各々につき、いずれか一つはイオン性親水性基を表すか、イオン性親水性基を置換基として有する。M、l、m、n及びpは、それぞれ上記一般式(II)におけるM、l、m、n及びpと同義である。

30 【請求項5】一般式(II)で表されるフタロシアニン化合物が、下記一般式(IV)で表されるフタロシアニン化合物であることを特徴とする請求項3に記載のインクジェット記録用インク。

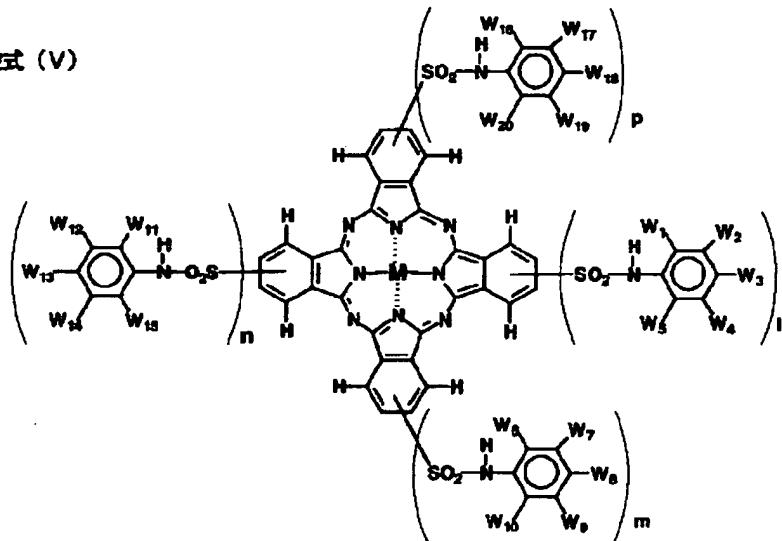
【化4】



一般式(IV)中: Y₁、Y₂、Y₃、Y₄は二価の有機連結基を表す。Y₁、Y₂、Y₃、Y₄はそ

それぞれ独立に、 $-CH_2-$ 基またはヘテロ原子を表す。 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 Z_4 はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリロオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、スルフィニル基、ホスホリル基、アシル基またはイオン性親水性基を表し、各々はさらに置換基を有していてもよい。但し、 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 Z_4 の少なくとも1つは、イオン性親水性基及びまたはイオン性親水性基を置換基と*

一般式(V)



一般式(V)中: $W_1 \sim W_{20}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリロオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルア

40 $W_1 \sim W_6$ 、 $W_6 \sim W_{10}$ 、 $W_{11} \sim W_{15}$ 、及び $W_{16} \sim W_{20}$ の各々につき、いずれか一つはイオン性親水性基を表すか、イオン性親水性基を置換基として有する。Mは、水素原子、金属元素、金属酸化物、金属水酸化物、または金属ハロゲン化物を表す。 l 、 m 、 n 、及び p は、それぞれ独立に、1または2の整数を表す。

【請求項9】 一般式(VI)で表されることを特徴とするフタロシアニン化合物。

【化6】

*として有する基を表す。 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 l 、 m 、 n 、 p 及びMは、それぞれ前記一般式(I I)における X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 l 、 m 、 n 、 p 及びMと同義である。

【請求項6】 一般式(I I I)およびまたは一般式(I V)で表されるフタロシアニン化合物が、該フタロシアニン化合物一分子中にイオン性親水性基を少なくとも4個有することを特徴とする請求項4～5のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

10 【請求項7】 支持体上に白色無機顔料粒子を含有するインク受像層を有する受像材料上に、請求項2～6のいずれかに記載のインクジェット記録用インクを用いて画像形成することを特徴とするインクジェット記録方法。

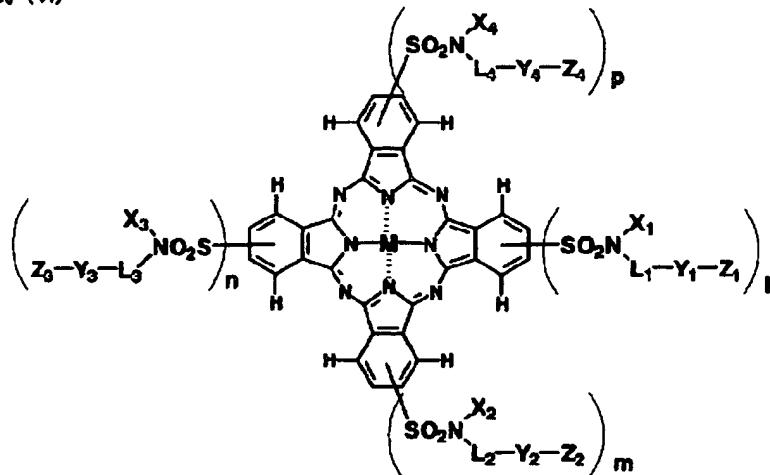
【請求項8】 一般式(V)で表されることを特徴とするフタロシアニン化合物。

【化5】

ミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、スルフィニル基、ホスホリル基、アシル基またはイオン性親水性基を表し、各々はさらに置換基を有していてもよい。但し、 $W_1 \sim W_6$ 、 $W_6 \sim W_{10}$ 、 $W_{11} \sim W_{15}$ 、及び $W_{16} \sim W_{20}$ の各々につき、いずれか一つはイオン性親水性基を表すか、イオン性親水性基を置換基として有する。Mは、水素原子、金属元素、金属酸化物、金属水酸化物、または金属ハロゲン化物を表す。 l 、 m 、 n 、及び p は、それぞれ独立に、1または2の整数を表す。

7
一般式 (VI)

8



一般式 (VI) 中 : X_1 、 X_2 、 X_3 、及び X_4 は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、または置換もしくは無置換のヘテロ環基を表す。 L_1 、 L_2 、 L_3 、 L_4 はそれぞれ独立に、二価の有機連結基を表す。 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 、 Y_4 はそれぞれ独立に、 $-CH_2-$ 基またはヘテロ原子を表す。 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 Z_4 はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、スルフィニル基、ホスホリル基、アシル基またはイオン性親水性基を表し、各々はさらに置換基を有してもよい。但し、 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 Z_4 の少なくとも 1 つは、イオン性親水性基及びまたはイオン性親水性基を置換基として有する基を表す。 M は、水素原子、金属元素、金属酸化物、金属水酸化物、または金属ハロゲン化物を表す。 l 、 m 、 n 、及び p は、それぞれ独立に、1 または 2 の整数を表す。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規なフタロシアニン化合物及び該化合物を含む組成物、特にシアン色インクジェット記録用インク組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、画像記録材料としては、特にカラー画像を形成するための材料が主流であり、具体的には、インクジェット方式記録材料、感熱転写型画像記録材料、電子写真方式を用いる記録材料、転写式ハロゲン化銀感光材料、印刷インク、記録ペン等が盛んに利用されている。また、ディスプレーではLCDやPDPにおいて、撮影機器ではCCDなどの電子部材においてカラーフィルターが使用されている。これらのカラー画像記録材料やカラーフィルターでは、フルカラー画像を再現あるいは記録するために、いわゆる加法混色法や減法混色法の3原色の色素（染料や顔料）が使用されているが、好ましい色再現域を実現出来る吸収特性を有し、且つさまざまな使用条件に耐えうる堅牢な色素がないのが実状であり、改善が強く望まれている。

【0003】インクジェット記録方法は、材料費が安価であること、高速記録が可能であること、記録時の騒音が少ないとこと、更にカラー記録が容易であることから、急速に普及し、更に発展しつつある。インクジェット記録方法には、連続的に液滴を飛翔させるコンティニュアス方式と画像情報信号に応じて液滴を飛翔させるオンデマンド方式が有り、その吐出方式にはピエゾ素子により圧力を加えて液滴を吐出させる方式、熱によりインク中に気泡を発生させて液滴を吐出させる方式、超音波を用いた方式、あるいは静電力により液滴を吸引吐出させる方式がある。また、インクジェット記録用インクとしては、水性インク、油性インク、あるいは固体（溶融型）インクが用いられる。

【0004】このようなインクジェット記録用インクに用いられる色素に対しては、溶剤に対する溶解性あるいは分散性が良好なこと、高濃度記録が可能であること、色相が良好であること、光、熱、環境中の活性ガス（ N_2O 、オゾン等の酸化性ガスの他 SO_x など）に対して堅牢であること、水や薬品に対する堅牢性に優れていること、受像材料に対して定着性が良く滲みにくいこと、

50 インクとしての保存性に優れていること、毒性がないこと

と、純度が高いこと、更には、安価に入手できることが要求されている。

【0005】特に、良好なシアン色相を有し、光及び環境中の活性ガス、中でもオゾンなどの酸化性ガスに対して堅牢な色素が強く望まれている。

【0006】インクジェット記録用水溶性インクに用いられるシアンの色素骨格としてはフタロシアニン系やトリフェニルメタン系が代表的である。

【0007】最も広範囲に報告され、利用されている代表的なフタロシアニン系色素は、以下の①～⑥で分類されるフタロシアニン誘導体が挙げられる。

【0008】①Direct Blue 86又はDirect Blue 87のような銅フタロシアニン系色素〔例えば、Cu-Pc- $(SO_3Na)_m$: m=1～4の混合物〕。なお、上式中及び以後本明細書中に用いる「Pc」は、フタロシアニン骨格を意味する。

【0009】②Direct Blue 199及び特開昭62-190273号、特開昭63-28690号、特開昭63-306075号、特開昭63-306076号、特開平2-131983号、特開平3-122171号、特開平3-200883号、特開平7-138511号等に記載のフタロシアニン系色素〔例えば、Cu-Pc- $(SO_3Na)_m$ $(SO_2NH_2)_n$: m+n=1～4の混合物〕

【0010】③特開昭63-210175号、特開昭63-37176号、特開昭63-304071号、特開平5-171085号、WO 00/08102号等に記載のフタロシアニン系色素〔例えば、Cu-Pc- $(CO_2H)_m$ $(CONR_1R_2)_n$: m+n=0～4の混合物〕

【0011】④特開昭59-30874号、特開平1-126381号、特開平1-190770号、特開平6-16982号、特開平7-82499号、特開平8-34942号、特開平8-60053号、特開平8-113745号、特開平8-310116号、特開平10-140063号、特開平10-298463号、特開平11-29729号、特開平11-320921号、EP 173476A2号、EP 468649A1号、EP 559309A2号、EP 596383A1号、DE 3411476号、US 6086955号、WO 99/13009号、GB 2341868A号等に記載のフタロシアニン系色素〔例えば、Cu-Pc- $(SO_3H)_m$ $(SO_2NR_1R_2)_n$: m+n=0～4の混合物、且つ、m≠0〕

【0012】⑤特開昭60-208365号、特開昭61-2772号、特開平6-57653号、特開平8-60052号、特開平8-295819号、特開平10-130517号、特開平11-72614号、特表平11-515047号、特表平11-515048号、EP 196901A2号、WO 95/29208号、

WO 98/49239号、WO 98/49240号、WO 99/50363号、WO 99/67334号等に記載のフタロシアニン系色素〔例えば、Cu-Pc- $(SO_3H)_1$ $(SO_2NH_2)_m$ $(SO_2NR_1R_2)_n$: 1+m+n=0～4の混合物〕

【0013】⑥特開昭59-22967号、特開昭61-185576号、特開平1-95093号、特開平3-195783号、EP 649881A1号、WO 00/08101号、WO 00/08103号等に記載のフタロシアニン系色素〔例えば、Cu-Pc- $(SO_2NR_1R_2)_n$: n=1～5の混合物〕

【0014】ところで、現在一般に広く用いられているDirect Blue 87又はDirect Blue 199に代表されるフタロシアニン系色素については、一般に知られているマゼンタ色素やイエロー色素に比べ耐光性に優れるという特徴がある。しかしながら、フタロシアニン系色素は酸性条件下ではグリーン味の色相であり、シアンインクには不適当である。そのためこれらの色素をシアンインクとして用いる場合は中性からアルカリ性の条件下で使用するのが最も適している。しかしながら、インクが中性からアルカリ性でも、用いる被記録材料が酸性紙である場合印刷物の色相が大きく変化する可能性がある。さらに、昨今環境問題として取りあげられることの多い酸化窒素ガスやオゾン等の酸化性ガスによってもグリーン味に変色及び消色し、同時に印字濃度も低下してしまう。

【0015】一方、トリフェニルメタン系については、色相は良好であるが、耐光性、耐オゾンガス性等において非常に劣る。

【0016】今後、使用分野が拡大して、広告等の展示物に広く使用されると、光や環境中の活性ガスに曝される場合が多くなるため、特に良好な色相を有し、光堅牢性および環境中の活性ガス（NO_x、オゾン等の酸化性ガスの他SO_xなど）堅牢性に優れた色素及びインク組成物がますます強く望まれるようになる。

【0017】しかしながら、これらの要求を高いレベルで満たすシアン色素（例えば、フタロシアニン系色素）及びシアンインクを搜し求めることは、極めて難しい。これまで、耐オゾンガス性を付与したフタロシアニン系色素としては、特開平3-103484号、特開平4-39365号、特開2000-303009号等が開示されているが、いずれも色相と光及び酸化性ガス堅牢性を両立させるには至っていないのが現状であり、シアンインクで、まだ市場の要求を充分に満足する製品を提供するには至っていない。

【0018】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記從来における問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明の目的は、（1）有用な化学・医薬・農薬有機化合物中間体となり得る特定の構造の新規

なフタロシアニン系色素誘導体を提供すること、(2)三原色の色素として色再現性に優れた吸収特性を有し、且つ光、熱、湿度および環境中の活性ガスに対して十分な堅牢性を有する新規な色素を提供すること、(3)色相と堅牢性に優れた着色画像や着色材料を与える、インクジェットなどの印刷用のインク組成物、感熱転写型画像形成材料におけるインクシート、電子写真用のトナー、LCDやCCDで用いられるカラーフィルター用着色組成物、各種繊維の染色の為の染色液などの各種着色組成物を提供すること、特には(4)該フタロシアニン系色素誘導体の使用により良好な色相を有し、光及び環境中の活性ガス、特にオゾンガスに対して堅牢性の高い画像を形成することができるインクジェット記録用インク及びインクジェット記録方法を提供することにある。

【0019】

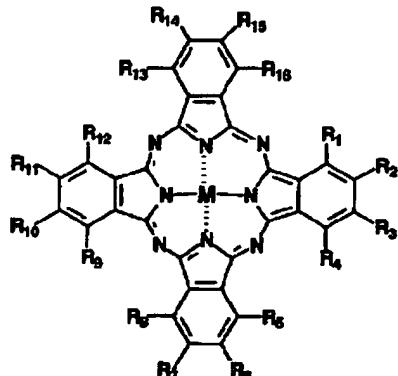
* 【課題を解決するための手段】本発明者らは、良好な色相と光堅牢性及びガス堅牢性(特に、オゾンガス)の高いフタロシアニン系色素誘導体を詳細に検討したところ、従来知られていない特定の色素構造(特定の置換基種を特定の置換位置に特定の置換基数導入)を有する下記一般式(I)で表されるフタロシアニン系色素により、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。本発明によれば、下記構成の着色組成物、インクジェット記録用インク、インクジェット記録方法、及びフタロシアニン化合物が提供されて、本発明の上記目的が達成される。

1. 下記一般式(I)で表されるフタロシアニン化合物を含有することを特徴とする着色組成物。

【0020】

【化7】

一般式(I)



【0021】一般式(I)中: R₁、R₄、R₅、R₈、R₉、R₁₂、R₁₃、及びR₁₆は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、アリールアミノ基、ウレトイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、ホスホリル基、またはアシル基を表し、各々はさらに置換基を有してもよい。R₂、R₃、R₆、R₇、R₁₀、R₁₁、R₁₄及びR₁₅は、それぞ

れ独立に、水素原子、置換スルファモイル基を表す。但し、R₂とR₃、R₆とR₇、R₁₀とR₁₁、及びR₁₄とR₁₅の各々につき、少なくともいずれかが置換スルファモイル基を表し、且つ4個以上存在する置換スルファモイル基のうち少なくとも1つは、イオン性親水性基を置換基として有する。Mは、水素原子、金属元素、金属酸化物、金属水酸化物、または金属ハロゲン化物を表す。

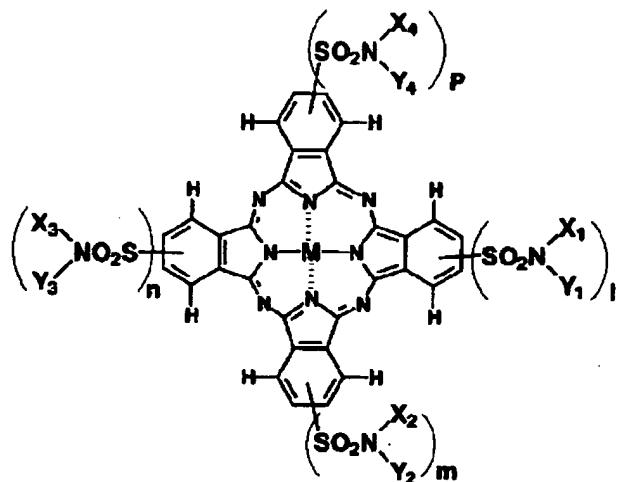
2. 上記1に記載の着色組成物からなることを特徴とするインクジェット記録用インク。

3. 一般式(I)で表されるフタロシアニン系化合物が、下記一般式(II)で表されるフタロシアニン化合物であることを特徴とする上記2に記載のインクジェット記録用インク。

【0022】

【化8】

一般式 (II)



【0023】一般式 (II) 中 : X_1 、 X_2 、 X_3 、及び X_4 は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、または置換もしくは無置換のヘテロ環基を表す。 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 、及び Y_4 は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアリール基を表し、且つ Y_1 、 Y_2 、 Y_3 、 Y_4 少なくとも1つは、イオン性親水性基を置換基として有する。Mは、一般式 (I) のMと同義である。l、m、n、pは、それぞれ独立に、1または2の整数を表す。

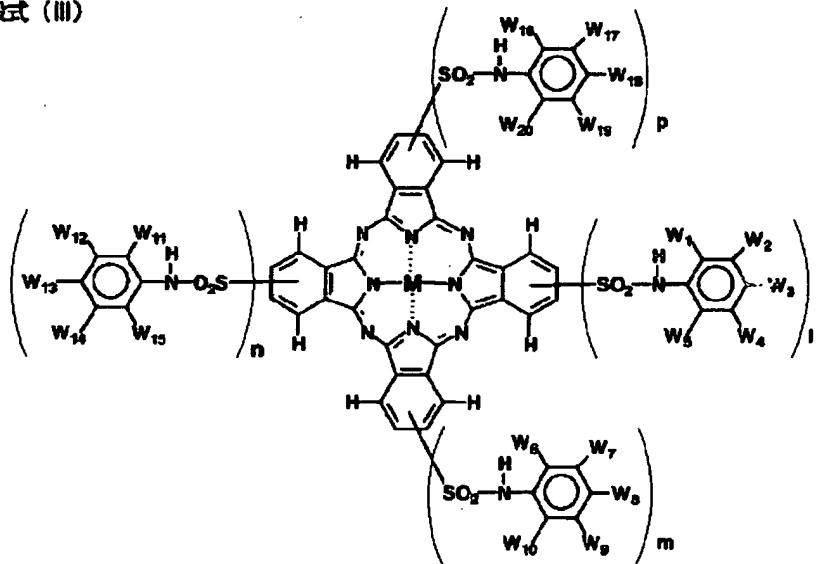
20

4. 一般式 (II) で表されるフタロシアニン化合物が、下記一般式 (III) で表されるフタロシアニン化合物であることを特徴とする上記3に記載のインクジェット記録用インク。

【0024】

【化9】

一般式 (III)



【0025】一般式 (III) 中 : W_1 ～ W_{20} は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、アリールアミノ基、ウレア基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリ

ルチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホニアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、スルフィニル基、ホスホリル基、アシル基またはイオン性

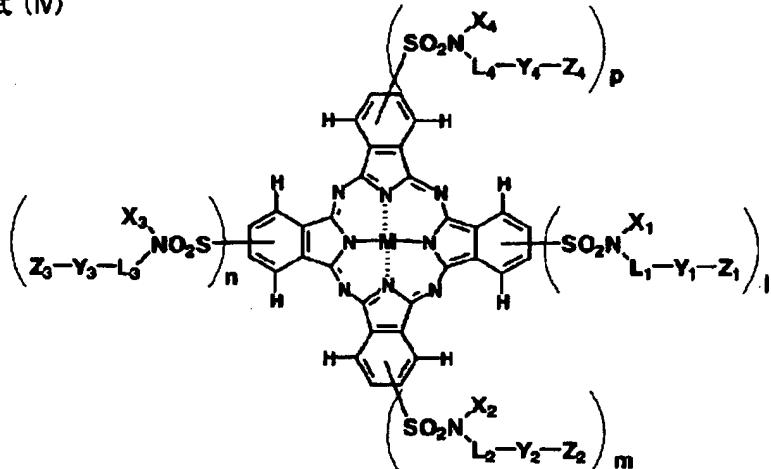
50

親水性基を表し、各々はさらに置換基を有していてもよい。但し、W₁～W₅、W₆～W₁₀、W₁₁～W₁₅、及びW₁₆～W₂₀の各々につき、いずれか一つはイオン性親水性基を表すか、イオン性親水性基を置換基として有する。

M、l、m、n及びpは、それぞれ上記一般式(II)におけるM、l、m、n及びpと同義である。

*

一般式(IV)



【0027】一般式(IV)中：L₁、L₂、L₃、L₄はそれぞれ独立に、二価の有機連結基を表す。Y₁、Y₂、Y₃、Y₄はそれぞれ独立に、-CH₂-基またはヘテロ原子を表す。Z₁、Z₂、Z₃、Z₄はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、スルフィニル基、ホスホリル基、アシル基またはイオン性親水性基を表し、各々はさらに置換基を有していてもよい。但し、Z₁、Z₂、Z₃、Z₄の少な

*5. 一般式(II)で表されるフタロシアニン化合物が、下記一般式(IV)で表されるフタロシアニン化合物であることを特徴とする上記3に記載のインクジェット記録用インク。

【0026】

【化10】

くとも1つは、イオン性親水性基及びまたはイオン性親水性基を置換基として有する基を表す。X₁、X₂、X₃、X₄、l、m、n、p及びMは、それぞれ前記一般式(III)におけるX₁、X₂、X₃、X₄、l、m、n、p及びMと同義である。

6. 一般式(III)およびまたは一般式(IV)で表されるフタロシアニン化合物が、該フタロシアニン化合物一分子中にイオン性親水性基を少なくとも4個有することを特徴とする上記4～5のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

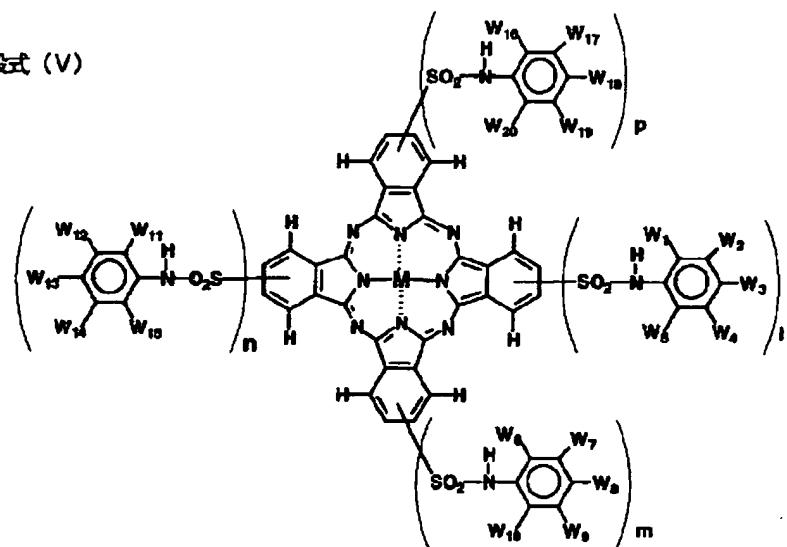
7. 支持体上に白色無機顔料粒子を含有するインク受像層を有する受像材料上に、上記2～6のいずれかに記載のインクジェット記録用インクを用いて画像形成することを特徴とするインクジェット記録方法。

8. 一般式(V)及び一般式(VI)で表されることを特徴とするフタロシアニン化合物。

【0028】

【化11】

一般式 (V)



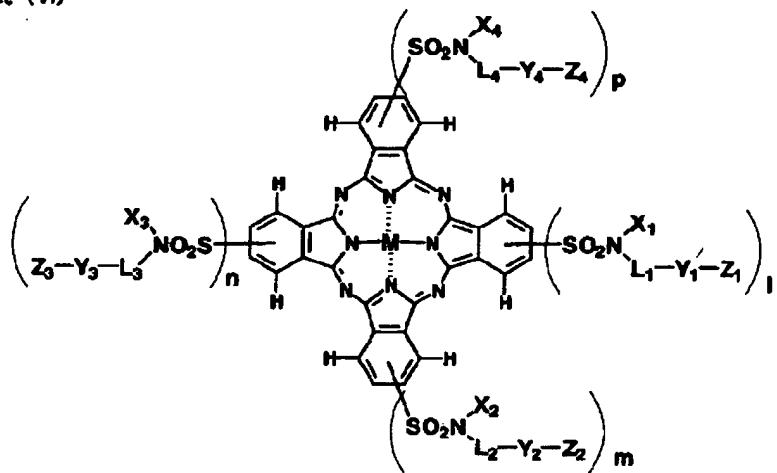
【0029】一般式 (IV) 中: $W_1 \sim W_{20}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホニアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリロキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキ*

*シカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、スルフィニル基、ホスホリル基、アシル基またはイオン性親水性基を表し、各々はさらに置換基を有してもよい。但し、 $W_1 \sim W_5$ 、 $W_6 \sim W_{10}$ 、 $W_{11} \sim W_{15}$ 、及び $W_{16} \sim W_{20}$ の各々につき、いずれか一つはイオン性親水性基を表すか、イオン性親水性基を置換基として有する。Mは、水素原子、金属元素、金属酸化物、金属水酸化物、または金属ハロゲン化物を表す。l、m、n、及びpは、それぞれ独立に、1または2の整数を表す。

【0030】

【化12】

一般式 (VI)

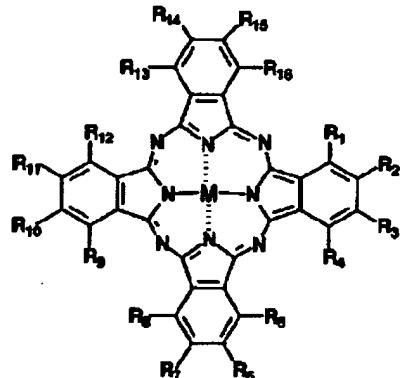


【0031】一般式 (VI) 中: X_1 、 X_2 、 X_3 、及び X_4 は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、または置換もしくは無置換のヘテロ環基を表す。 L_1 、 L_2 、 L_3 、 L_4 はそれぞれ独立に、二価の有機連結基

を表す。 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 、 Y_4 はそれぞれ独立に、 $-CH_2-$ 基またはヘテロ原子を表す。 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 Z_4 はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイル

アミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、スルフィニル基、ホスホリル基、アシル基またはイオン性親水性基を表し、各々はさらに置換基を有していてもよい。但し、 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 Z_4 の少なくとも1つは、イオン性親水性基及びまたはイオン性親水性基を置換基として有する基を*

一般式(I)



【0034】一般式(I)において、 R_1 、 R_4 、 R_5 、 R_8 、 R_9 、 R_{12} 、 R_{13} 、及び R_{16} は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、ホスホリル基、またはアシル基を表し、各々はさらに置換基を有していてもよい。

【0035】なかでも、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シアノ基、アルコキシ基、アミド基、ウレイド基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基およびアルコキシカルボニル基が好ましく、特に水素原子、ハロゲン原子、シアノ基が好ましく、水素原子が最も好ましい。

【0036】 R_2 、 R_3 、 R_6 、 R_7 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{14} 及び R_{15} は、それぞれ独立に、水素原子、置換スルファモイル基を表す。但し、 R_2 と R_3 、 R_6 と R_7 、 R_{10} と R_{11} 、及び R_{14} と R_{15} の各々につき、少なくともいずれか一方が置換スルファモイル基を表す。そしてこれら4

50 *表す。Mは、水素原子、金属元素、金属酸化物、金属水酸化物、または金属ハロゲン化物を表す。l、m、n、及びpは、それぞれ独立に、1または2の整数を表す。

【0032】

【発明の実施の形態】以下に本発明の実施の形態について詳細に説明する。

【フタロシアニン系色素】まず、上記一般式(I)で表されるフタロシアニン化合物について詳細に説明する。

【0033】

【化13】

個以上存在する置換スルファモイル基の少なくとも1つは、イオン性親水性基を置換基として有する。

【0037】置換基としてのイオン性親水性基には、スルホ基($-SO_3^-X^+$)、カルボキシル基($-CO_2^-X^+$)、および4級アンモニウム基($-N^+RR'R''X^-$)、アシルスルファモイル基($-SO_2N^-X^+CO$ R)、スルホニルカルバモイル基($-CON^-X^+SO_2^-R$)、スルホニルスルファモイル基($-SO_2N^-X^+SO_2^-R$)等が含まれる。好ましくは、スルホ基、カルボキシル基および4級アンモニウム基であり、特にスルホ基が好ましい。スルホ基、カルボキシル基、アシルスルファモイル基、スルホニルカルバモイル基およびスルホニルスルファモイル基は塩の状態であってもよく、塩を形成する対イオンの例には、アルカリ金属イオン(例、ナトリウムイオン、カリウムイオン)、有機カチオン(例、テトラメチルグアニジウムイオン)、有機およびまたは無機アニオン(例、ハロゲンイオン、メタンスルホン酸イオン、ベンゼンスルホン酸イオン)が含まれる。なお、上記カッコ内のXは、水素原子または対イオン、R、R'、R''は置換基を表す。

【0038】 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 、及び R_{16} が、更に有することが可能な置換基としては、下記の置換基を挙げることができる。

【0039】ハロゲン原子(例えば、塩素原子、臭素原子)；炭素数1～12の直鎖状または分岐鎖状アルキル

基、炭素数7～18のアラルキル基、炭素数2～12のアルケニル基、炭素数2～12の直鎖または分岐鎖アルキニル基、炭素数3～12の側鎖を有していてもよいシクロアルキル基、炭素数3～12の側鎖を有していてもよいシクロアルケニル基（例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、t-ブチル、2-メタンスルホニルエチル、3-フェノキシプロピル、トリフルオロメチル、シクロペンチル）；アリール基（例えば、フェニル、4-t-ブチルフェニル、2, 4-ジ-t-アミルフェニル）；ヘテロ環基（例えば、イミダゾリル、ピラゾリル、トリアゾリル、2-フリル、2-チエニル、2-ピリミジン、2-ベンゾチアゾリル）；アルキルオキシ基（例えば、メトキシ、エトキシ、2-メトキシエトキシ、2-メタンスルホニルエトキシ）；アリールオキシ基（例えば、フェノキシ、2-メチルフェノキシ、4-t-ブチルフェノキシ、3-ニトロフェノキシ、3-t-ブチルオキシカルバモイルフェノキシ）；アシリルアミノ基（例えば、アセトアミド、ベンズアミド、4-(3-t-ブチル-4-ヒドロキシフェノキシ)ブタンアミド）；アルキルアミノ基（例えば、メチルアミノ、ブチルアミノ、ジエチルアミノ、メチルブチルアミノ）；アニリノ基（例えば、フェニルアミノ、2-クロロアニリノ）；ウレイド基（例えば、フェニルウレイド、メチルウレイド、N, N-ジブチルウレイド）；スルファモイルアミノ基（例えば、N, N-ジプロピルスルファモイルアミノ）；アルキルチオ基（例えば、メチルチオ、オクチルチオ、2-フェノキシエチルチオ）；アリールチオ基（例えば、フェニルチオ、2-ブロキシ-5-t-オクチルフェニルチオ、2-カルボキシフェニルチオ）；アルキルオキシカルボニルアミノ基（例えば、メトキシカルボニルアミノ）；スルホンアミド基（例えば、メタンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド、p-トルエンスルホンアミド）；カルバモイル基（例えば、N-エチルカルバモイル、N, N-ジブチルカルバモイル）；スルファモイル基（例えば、N-エチルスルファモイル、N, N-ジプロピルスルファモイル、N, N-ジエチルスルファモイル）；スルホニル基（例えば、メタンスルホニル、オクタンスルホニル、ベンゼンスルホニル、トルエンスルホニル）；アルキルオキシカルボニル基（例えば、メトキシカルボニル、ブチルオキシカルボニル）；ヘテロ環オキシ基（例えば、1-フェニルテトラゾール-5-オキシ、2-テトラヒドロピラニルオキシ）；アゾ基（例えば、フェニルアゾ、4-メトキシフェニルアゾ、4-ピバロイルアミノフェニルアゾ、2-ヒドロキシ-4-ブロパノイルフェニルアゾ）；アシリルオキシ基（例えば、アセトキシ）；カルバモイルオキシ基（例えば、N-メチルカルバモイルオキシ、N-フェニルカルバモイルオキシ）；シリルオキシ基（例えば、トリメチルシリルオキシ、ジブチルメチルシリルオキシ）；アリールオキシカルボニルアミノ基

（例えば、フェノキシカルボニルアミノ）；イミド基（例えば、N-スクシンイミド、N-フタルイミド）；ヘテロ環チオ基（例えば、2-ベンゾチアゾリルチオ、2, 4-ジフェノキシ-1, 3, 5-トリアゾール-6-チオ、2-ピリジルチオ）；スルフィニル基（例えば、3-フェノキシプロピルスルフィニル）；ホスホリル基（例えば、フェノキシホスホリル、オクチルオキシホスホリル、フェニルホスホリル）；アリールオキシカルボニル基（例えば、フェノキシカルボニル）；アシリル基（例えば、アセチル、3-フェニルプロパノイル、ベンゾイル）；イオン性親水性基（例えば、カルボキシル基、スルホ基、および4級アンモニウム基）；その他シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、アミノ基等が挙げられる。

【0040】R₁、R₄、R₅、R₈、R₉、R₁₂、R₁₃、及びR₁₆が表すハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子および臭素原子が挙げられる。

【0041】R₁、R₄、R₅、R₈、R₉、R₁₂、R₁₃、及びR₁₆が表すアルキル基には、置換基を有するアルキル基および無置換のアルキル基が含まれる。アルキル基としては、炭素原子数が1～12のアルキル基が好ましい。置換基の例には、ヒドロキシル基、アルコキシ基、シアノ基、およびハロゲン原子およびイオン性親水性基が含まれる。アルキル基の例には、メチル、エチル、ブチル、イソプロピル、t-ブチル、ヒドロキシエチル、メトキシエチル、シアノエチル、トリフルオロメチル、3-スルホプロピルおよび4-スルホブチルが含まれる。

【0042】R₁、R₄、R₅、R₈、R₉、R₁₂、R₁₃、及びR₁₆が表すシクロアルキル基には、置換基を有するシクロアルキル基および無置換のシクロアルキル基が含まれる。シクロアルキル基としては、炭素原子数が5～12のシクロアルキル基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。シクロアルキル基の例には、シクロヘキシル基が含まれる。

【0043】R₁、R₄、R₅、R₈、R₉、R₁₂、R₁₃、及びR₁₆が表すアルケニル基には、置換基を有するアルケニル基および無置換のアルケニル基が含まれる。アルケニル基としては、炭素原子数が2～12のアルケニル基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アルケニル基の例には、ビニル基、アリル基等が含まれる。

【0044】R₁、R₄、R₅、R₈、R₉、R₁₂、R₁₃、及びR₁₆が表すアラルキル基としては、置換基を有するアラルキル基および無置換のアラルキル基が含まれる。アラルキル基としては、炭素原子数が7～12のアラルキル基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アラルキル基の例には、ベンジル基、および2-フェネチル基が含まれる。

【0045】R₁、R₄、R₅、R₈、R₉、R₁₂、R₁₃、

及びR₁₆が表すアリール基には、置換基を有するアリール基および無置換のアリール基が含まれる。アリール基としては、炭素原子数が6～12のアリール基が好ましい。置換基の例には、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アルキルアミノ基およびイオン性親水性基が含まれる。アリール基の例には、フェニル、p-トリル、p-メトキシフェニル、o-クロロフェニルおよびm-(3-スルホプロピルアミノ)フェニルが含まれる。

【0046】R₁、R₄、R₅、R₈、R₉、R₁₂、R₁₃、
及びR₁₆が表すヘテロ環基には、置換基を有するヘテロ環基および無置換のヘテロ環基が含まれる。ヘテロ環基としては、5員または6員環のヘテロ環基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記ヘテロ環基の例には、2-ピリジル基、2-チエニル基および2-フリル基が含まれる。

【0047】R₁、R₄、R₅、R₈、R₉、R₁₂、R₁₃、
及びR₁₆が表すアルキルアミノ基には、置換基を有するアルキルアミノ基および無置換のアルキルアミノ基が含まれる。アルキルアミノ基としては、炭素原子数1～6のアルキルアミノ基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アルキルアミノ基の例には、メチルアミノ基およびジエチルアミノ基が含まれる。

【0048】R₁、R₄、R₅、R₈、R₉、R₁₂、R₁₃、
及びR₁₆が表すアルコキシ基には、置換基を有するアルコキシ基および無置換のアルコキシ基が含まれる。アルコキシ基としては、炭素原子数が1～12のアルコキシ基が好ましい。置換基の例には、アルコキシ基、ヒドロキシル基およびイオン性親水性基が含まれる。アルコキシ基の例には、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、メトキシエトキシ基、ヒドロキシエトキシ基および3-カルボキシプロポキシ基が含まれる。

【0049】R₁、R₄、R₅、R₈、R₉、R₁₂、R₁₃、
及びR₁₆が表すアリールオキシ基には、置換基を有するアリールオキシ基および無置換のアリールオキシ基が含まれる。アリールオキシ基としては、炭素原子数が6～12のアリールオキシ基が好ましい。置換基の例には、アルコキシ基およびイオン性親水性基が含まれる。アリールオキシ基の例には、フェノキシ基、p-メトキシフェノキシ基およびo-メトキシフェノキシ基が含まれる。

【0050】R₁、R₄、R₅、R₈、R₉、R₁₂、R₁₃、
及びR₁₆が表すアミド基には、置換基を有するアミド基および無置換のアミド基が含まれる。前記アミド基としては、炭素原子数が2～12のアミド基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アミド基の例には、アセトアミド基、プロピオニアミド基、ベンズアミド基および3,5-ジスルホベンズアミド基が含まれる。

【0051】R₁、R₄、R₅、R₈、R₉、R₁₂、R₁₃、
及びR₁₆が表すアリールアミノ基には、置換基を有するアリールアミノ基および無置換のアリールアミノ基が含まれる。アリールアミノ基としては、炭素原子数が6～12のアリールアミノ基が好ましい。置換基の例としては、ハロゲン原子およびイオン性親水性基が含まれる。アリールアミノ基の例としては、アニリノ基および2-クロロアニリノ基が含まれる。

【0052】R₁、R₄、R₅、R₈、R₉、R₁₂、R₁₃、
10 及びR₁₆が表すウレイド基には、置換基を有するウレイド基および無置換のウレイド基が含まれる。ウレイド基としては、炭素原子数が1～12のウレイド基が好ましい。置換基の例には、アルキル基およびアリール基が含まれる。ウレイド基の例には、3-メチルウレイド基、3,3-ジメチルウレイド基および3-フェニルウレイド基が含まれる。

【0053】R₁、R₄、R₅、R₈、R₉、R₁₂、R₁₃、
及びR₁₆が表すスルファモイルアミノ基には、置換基を有するスルファモイルアミノ基および無置換のスルファモイルアミノ基が含まれる。置換基の例には、アルキル基が含まれる。スルファモイルアミノ基の例には、N,N-ジプロピルスルファモイルアミノ基が含まれる。

【0054】R₁、R₄、R₅、R₈、R₉、R₁₂、R₁₃、
及びR₁₆が表すアルキルチオ基には、置換基を有するアルキルチオ基および無置換のアルキルチオ基が含まれる。アルキルチオ基としては、炭素原子数が1～12のアルキルチオ基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アルキルチオ基の例には、メチルチオ基およびエチルチオ基が含まれる。

【0055】R₁、R₄、R₅、R₈、R₉、R₁₂、R₁₃、
及びR₁₆が表すアリールチオ基には、置換基を有するアリールチオ基および無置換のアリールチオ基が含まれる。アリールチオ基としては、炭素原子数が6～12のアリールチオ基が好ましい。置換基の例には、アルキル基、およびイオン性親水性基が含まれる。アリールチオ基の例には、フェニルチオ基およびp-トリルチオ基が含まれる。

【0056】R₁、R₄、R₅、R₈、R₉、R₁₂、R₁₃、
及びR₁₆が表すアルコキシカルボニルアミノ基には、置換基を有するアルコキシカルボニルアミノ基および無置換のアルコキシカルボニルアミノ基が含まれる。アルコキシカルボニルアミノ基としては、炭素原子数が2～12のアルコキシカルボニルアミノ基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アルコキシカルボニルアミノ基の例には、エトキシカルボニルアミノ基が含まれる。

【0057】R₁、R₄、R₅、R₈、R₉、R₁₂、R₁₃、
及びR₁₆が表すスルホニアミド基には、置換基を有するスルホニアミド基および無置換のスルホニアミド基が含まれる。スルホニアミド基としては、炭素原子数が1～

12のスルホンアミド基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。スルホンアミド基の例には、メタノスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド、および3-カルボキシベンゼンスルホンアミドが含まれる。

【0058】R₁、R₄、R₅、R₈、R₉、R₁₂、R₁₃、及びR₁₆が表すカルバモイル基には、置換基を有するカルバモイル基および無置換のカルバモイル基が含まれる。置換基の例には、アルキル基が含まれる。カルバモイル基の例には、メチルカルバモイル基およびジメチルカルバモイル基が含まれる。

【0059】R₁、R₄、R₅、R₈、R₉、R₁₂、R₁₃、及びR₁₆が表すスルファモイル基には、置換基を有するスルファモイル基および無置換のスルファモイル基が含まれる。置換基の例には、アルキル基、アリール基が含まれる。スルファモイル基の例には、ジメチルスルファモイル基およびジ-（2-ヒドロキシエチル）スルファモイル基、フェニルスルファモイル基が含まれる。

【0060】R₁、R₄、R₅、R₈、R₉、R₁₂、R₁₃、及びR₁₆が表すアルコキシカルボニル基には、置換基を有するアルコキシカルボニル基および無置換のアルコキシカルボニル基が含まれる。アルコキシカルボニル基としては、炭素原子数が2～12のアルコキシカルボニル基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アルコキシカルボニル基の例には、メトキシカルボニル基およびエトキシカルボニル基が含まれる。

【0061】R₁、R₄、R₅、R₈、R₉、R₁₂、R₁₃、及びR₁₆が表すヘテロ環オキシ基には、置換基を有するヘテロ環オキシ基および無置換のヘテロ環オキシ基が含まれる。ヘテロ環オキシ基としては、5員または6員環のヘテロ環を有するヘテロ環オキシ基が好ましい。置換基の例には、ヒドロキシル基、およびイオン性親水性基が含まれる。ヘテロ環オキシ基の例には、2-テトラヒドロピラニルオキシ基が含まれる。

【0062】R₁、R₄、R₅、R₈、R₉、R₁₂、R₁₃、及びR₁₆が表すアゾ基には、置換基を有するアゾ基および無置換のアゾ基が含まれる。アゾ基の例には、p-ニトロフェニルアゾ基が含まれる。

【0063】R₁、R₄、R₅、R₈、R₉、R₁₂、R₁₃、及びR₁₆が表すアシルオキシ基には、置換基を有するアシルオキシ基および無置換のアシルオキシ基が含まれる。アシルオキシ基としては、炭素原子数1～12のアシルオキシ基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アシルオキシ基の例には、アセトキシ基およびベンゾイルオキシ基が含まれる。

【0064】R₁、R₄、R₅、R₈、R₉、R₁₂、R₁₃、及びR₁₆が表すカルバモイルオキシ基には、置換基を有するカルバモイルオキシ基および無置換のカルバモイルオキシ基が含まれる。置換基の例には、アルキル基が含まれる。カルバモイルオキシ基の例には、N-メチルカル

ルバモイルオキシ基が含まれる。

【0065】R₁、R₄、R₅、R₈、R₉、R₁₂、R₁₃、及びR₁₆が表すシリルオキシ基には、置換基を有するシリルオキシ基および無置換のシリルオキシ基が含まれる。置換基の例には、アルキル基が含まれる。シリルオキシ基の例には、トリメチルシリルオキシ基が含まれる。

【0066】R₁、R₄、R₅、R₈、R₉、R₁₂、R₁₃、及びR₁₆が表すアリールオキシカルボニル基には、置換基を有するアリールオキシカルボニル基および無置換のアリールオキシカルボニル基が含まれる。アリールオキシカルボニル基としては、炭素原子数が7～12のアリールオキシカルボニル基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アリールオキシカルボニル基の例には、フェノキシカルボニル基が含まれる。

【0067】R₁、R₄、R₅、R₈、R₉、R₁₂、R₁₃、及びR₁₆が表すアリールオキシカルボニルアミノ基には、置換基を有するアリールオキシカルボニルアミノ基および無置換のアリールオキシカルボニルアミノ基が含まれる。アリールオキシカルボニルアミノ基としては、炭素原子数が7～12のアリールオキシカルボニルアミノ基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アリールオキシカルボニルアミノ基の例には、フェノキシカルボニルアミノ基が含まれる。

【0068】R₁、R₄、R₅、R₈、R₉、R₁₂、R₁₃、及びR₁₆が表すイミド基には、置換基を有するイミド基および無置換のイミド基が含まれる。イミド基の例には、N-フタルイミド基およびN-スクシンイミド基が含まれる。

【0069】R₁、R₄、R₅、R₈、R₉、R₁₂、R₁₃、及びR₁₆が表すヘテロ環チオ基には、置換基を有するヘテロ環チオ基および無置換のヘテロ環チオ基が含まれる。ヘテロ環チオ基としては、5員または6員環のヘテロ環を有することが好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。ヘテロ環チオ基の例には、2-ピリジルチオ基が含まれる。

【0070】R₁、R₄、R₅、R₈、R₉、R₁₂、R₁₃、及びR₁₆が表すホスホリル基には、置換基を有するホスホリル基および無置換のホスホリル基が含まれる。ホスホリル基の例には、フェノキシホスホリル基およびフェニルホスホリル基が含まれる。

【0071】R₁、R₄、R₅、R₈、R₉、R₁₂、R₁₃、及びR₁₆が表すアシル基には、置換基を有するアシル基および無置換のアシル基が含まれる。アシル基としては、炭素原子数が1～12のアシル基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アシル基の例には、アセチル基およびベンゾイル基が含まれる。

【0072】R₂、R₃、R₆、R₇、R₁₀、R₁₁、R₁₄及びR₁₅が表すスルファモイル基は、置換基を有するスルファモイル基である。置換基の例には、アリール基が含

まれる。スルファモイル基の例には、フェニルスルファモイル基、{(3-スルホ)フェニル}スルファモイル基が含まれる。

【0073】 R_2 、 R_3 、 R_6 、 R_7 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{14} 及び R_{15} が表す置換スルファモイル基において、置換基を更に置換してもよい基としては、上記置換基 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 及び R_{16} で例示した基を挙げることができる。置換スルファモイル基のなかでも、特にイオン性親水性基かイオン性親水性基を置換基として有する基が好ましく、イオン性親水性基であるのが最も好ましい。

【0074】Mは、水素原子、金属元素、金属酸化物、金属水酸化物、または金属ハロゲン化物を表す。Mとして好ましいものは、水素原子の他に、金属元素として、Li、Na、K、Mg、Ti、Zr、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi等が挙げられる。酸化物としては、VO、GeO等が好ましく挙げられる。また、水酸化物としては、Si(OH)₂、Cr(OH)₂、Sn(OH)₂等が好ましく挙げられる。さらに、ハロゲン化物としては、AlCl、SiCl₂、VCl、VCl₂、VOCl、FeCl、GaCl、ZrCl等が挙げられる。なかでも特に、Cu、Ni、Zn、Al等が好ましく、Cuが最も好ましい。

【0075】また、一般式(I)で表されるフタロシアニン系化合物は、L(2価の連結基)を介してPc(フタロシアニン環)が2量体(例えば、Pc-M-L-M-Pc)または3量体を形成してもよく、そのとき複数個存在するMは、それぞれ同一であっても異なるものであってもよい。

【0076】Lで表される2価の連結基は、オキシ基-O-、チオ基-S-、カルボニル基-CO-、スルホニル基-SO₂-、イミノ基-NH-、メチレン基-CH₂-、及びこれらを組み合わせて形成される基が好まし。*

一般式 (II)

28

【0077】一般式 (I) で表されるフタロシアニン系化合物として特に好みしい化合物は、下記 (イ) ~ (ニ) の組み合わせを有する化合物である。

(イ) $R_1, R_4, R_5, R_8, R_9, R_{12}, R_{13}$ 、及び R_{16} に関しては、これらが、それぞれ独立に、水素原子またはハロゲン原子、シアノ基であり、特に水素原子またはハロゲン原子であり、その中でも水素原子であるのが最も好ましい。

10 (口) R_2 、 R_3 、 R_6 、 R_7 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{14} 及び R_{15} に関しては、これらが、それぞれ独立に、水素原子または置換スルファモイル基であることが好ましく、特に、 R_2 及び R_3 、 R_6 及び R_7 、 R_{10} 及び R_{11} 、 R_{14} 及び R_{15} の各組み合わせにおいて、少なくともいずれか一方が置換スルファモイル基であることが好ましく、その中でも、スルファモイル基の置換基がイオン性親水性基で置換されたアルキル基およびまたはアリール基であるものが最も好ましい。

(ハ) Mは、Cu、Ni、ZnまたはAlであることが
20 好ましく、なかでもCuであることが最も好ましい。

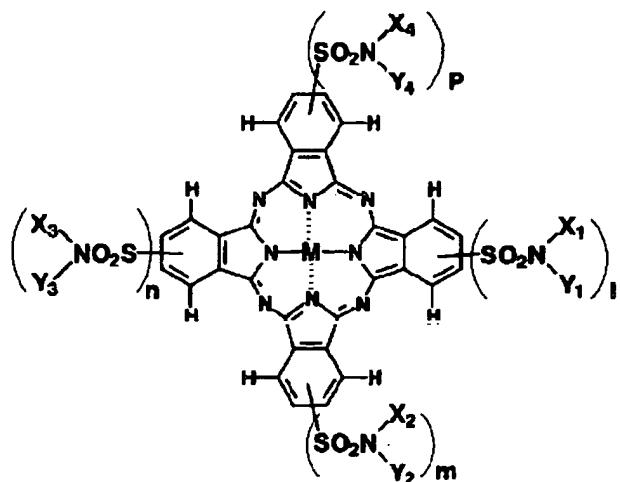
(二) 一般式 (I) で表されるフタロシアニン系化合物一分子中、イオン性親水性基を少なくとも 1 個以上有することが好ましく、特に、イオン性親水性基がスルホ基および 4 級アンモニウムであるのが好ましい、その中でもスルホ基を少なくとも 1 個以上有することが最も好ましい。

【0078】一般式(I)で表されるフタロシアニン化合物の中でも、上記一般式(II)で表される構造のフタロシアニン化合物がさらに好ましい。以下に、本発明の

30 一般式 (II) で表されるフタロシアニン化合物について詳しく述べる。

[0079]

【化 1 4】



【0080】一般式 (II) において、 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアミノ基、または置換もしくは無置換のヘテロ環基を表す。中でも、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは無置換のアリール基が好ましく、その中でも、水素原子が特に好ましい。

【0081】 X_1 、 X_2 、 X_3 、及び X_4 が表すアルキル基には、置換基を有するアルキル基および無置換のアルキル基が含まれる。アルキル基は、炭素原子数が1～12のアルキル基が好ましい。置換基の例には、ヒドロキシル基、アルコキシ基、シアノ基、およびハロゲン原子およびイオン性親水性基が含まれる。アルキル基の例には、メチル、エチル、ブチル、イソプロピル、*t*-ブチル、ヒドロキシエチル、メトキシエチル、シアノエチル、トリフルオロメチル、3-スルホプロピルおよび4-スルホブチルが含まれる。

【0082】 X_1 、 X_2 、 X_3 、及び X_4 が表すアリール基には、置換基を有するアリール基および無置換のアリール基が含まれる。アリール基としては、炭素原子数が6～12のアリール基が好ましい。置換基の例には、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アルキルアミノ基およびイオン性親水性基が含まれる。アリール基の例には、フェニル、*p*-トリル、*p*-メトキシフェニル、*o*-クロロフェニルおよび*m*-(3-スルホプロピルアミノ)フェニルが含まれる。

【0083】 X_1 、 X_2 、 X_3 、及び X_4 が表すシクロアルキル基には、置換基を有するシクロアルキル基および無置換のシクロアルキル基が含まれる。シクロアルキル基としては、炭素原子数が5～12のシクロアルキル基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。シクロアルキル基の例には、シクロヘキシル基が含まれる。

【0084】 X_1 、 X_2 、 X_3 、及び X_4 が表すアルケニル基には、置換基を有するアルケニル基および無置換のアルケニル基が含まれる。アルケニル基としては、炭素原子数が2～12のアルケニル基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アルケニル基の例には、ビニル基、アリル基等が含まれる。

【0085】 X_1 、 X_2 、 X_3 、及び X_4 が表すアラルキル基としては、置換基を有するアラルキル基および無置換のアラルキル基が含まれる。アラルキル基としては、炭素原子数が7～12のアラルキル基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アラルキル基の例には、ベンジル基、および2-フェネチル基が含まれる。

【0086】 X_1 、 X_2 、 X_3 、及び X_4 が表すヘテロ環基

には、置換基を有するヘテロ環基および無置換のヘテロ環基が含まれる。ヘテロ環基としては、5員または6員環のヘテロ環基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。ヘテロ環基の例には、2-ピリジル基、2-チエニル基および2-フリル基が含まれる。

【0087】 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 が更に置換基を有することが可能な時の置換基例は、一般式 (I) 中の R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 及び R_{16} の例と同じであり、好ましい置換基例も同じである。

【0088】 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 、 Y_4 は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアリール基を表す。 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 、 Y_4 の少なくとも1つは、イオン性親水性基を置換基として有する。これらの基の好ましい炭素数や具体例および置換基は、上記 X_1 、 X_2 、 X_3 、及び X_4 の説明で挙げられているものと同様である。なかでも、置換シクロアルキル基、置換アリール基が好ましく、特に20 イオン性親水性基かイオン性親水性基を置換基として有する基で置換したシクロアルキル基及び又はアリール基が最も好ましい。

【0089】 l 、 m 、 n 、 p は、それぞれ独立に、1または2の整数を表し、特に1であることが好ましい。

【0090】一般式 (II) で表されるフタロシアニン系化合物として特に好ましい化合物は、下記 (イ) ～(ホ) の組み合わせを有する化合物である。

(イ) X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基であり、特に好ましいのは水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基であり、その中でも特に好ましいのが水素原子である。

(ロ) Y_1 、 Y_2 、 Y_3 、 Y_4 は、それぞれ独立に、置換アルキル基、置換アリール基であり、特に好ましいのは、イオン性親水性基であるいはイオン性親水性基を置換基として有する基で置換したアルキル基及びまたはアリール基であり、最も好ましいのはイオン性親水性基を置換基として有する基で置換したアルキル基である。

(ハ) l 、 m 、 n 、 p は、1であることが好ましい。

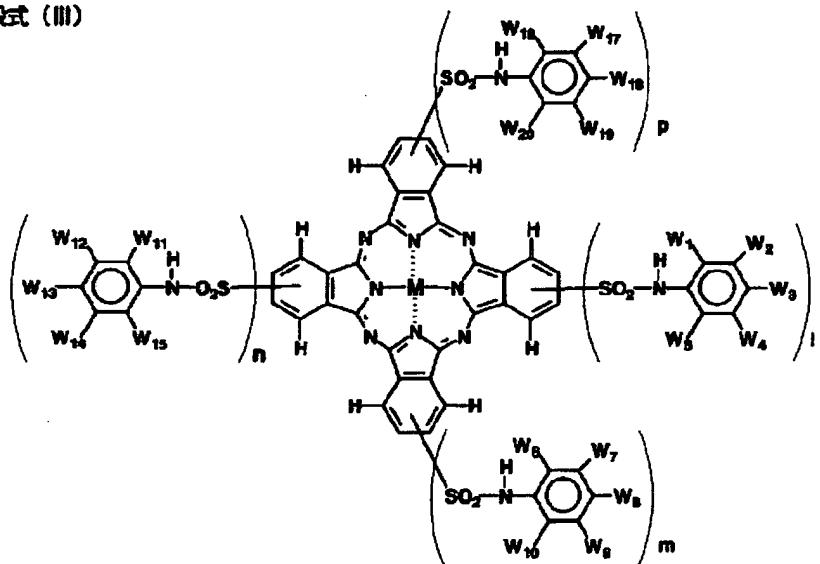
(ニ) M は、 Cu 、 Ni 、 Zn 、 Al が好ましく、なかでも特に Cu が最も好ましい。

(ホ) 一般式 (II) で表されるフタロシアニン化合物一分子中、イオン性親水性基を少なくとも1個以上有するものが好ましく、特に、イオン性親水性基がスルホ基および4級アンモニウムであるのが好ましく、その中でもスルホ基を少なくとも1個以上有するものが最も好ましい。

【0091】一般式 (I) および一般式 (II) で表されるフタロシアニン化合物は、分子内に少なくとも1つ以上のイオン性親水性基を有しているので、水性媒体中に

に対する溶解性または分散性が良好となる。Y₁、Y₂、Y₃、及びY₄のアルキル基、アリール基の置換基としてのイオン性親水性基には、スルホ基(−SO₃[−]X⁺)、カルボキシル基(−CO₂X⁺)、および4級アンモニウム基(−N⁺RR'R''X[−])、アシルスルファモイル基(−SO₂N[−]X⁺COR)、スルホニルカルバモイル基(−CON[−]X⁺SO₂−R)、スルホニルスルファモイル基(−SO₂N[−]X⁺SO₂−R)等が含まれる。好ましくは、スルホ基、カルボキシル基および4級アンモニウム基であり、特にスルホ基が好ましい。スルホ基、カルボキシル基、アシルスルファモイル基、スルホニルカルバモイル基およびスルホニルスルファモイル基は塩の状態であってもよく、塩を形成する対イオンの例には、アルカリ金属イオン(例、ナトリウムイオン、カリウムイオン)、有機カチオン(例、テトラメチルグアニジウムイオン)、有機およびまたは無機アニオン(例、ハログンイオン、メタンスルホン酸イオン、ベンゼンスルホンイオ

一般式(III)



【0096】一般式(III)において、W₁～W₂₀は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホニアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、スルフィニル基、ホスホリル基、アシル基またはイオン性親水性基を表し、各々はさらに置換基を有していてもよい。これらの基の好ましい炭素数や具体例および置換

*酸イオン)が含まれる。なお、上記カッコ内のXは、水素原子または対イオン、R、R'、R''は置換基を表す。

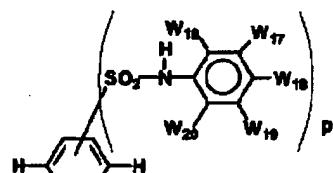
【0092】なお、一般式(II)で表される化合物の好ましい置換基の組み合わせについては、種々の置換基の少なくとも1つが好ましい基である化合物が好ましく、より多くの種々の置換基が好ましい基である化合物がより好ましく、全ての置換基が好ましい基である化合物が最も好ましい。

10 【0093】一般式(II)で表されるフタロシアニン化合物の中でも、上記一般式(III)及びまたは一般式(IV)で表される構造のフタロシアニン化合物がさらに好ましい。

【0094】以下に、本発明の一般式(III)で表されるフタロシアニン化合物について詳しく述べる。

【0095】

【化15】



基は、一般式(I)のR₁、R₄、R₅、R₈、R₉、R₁₂、R₁₃、及びR₁₆の説明で挙げられているものと同様である。なお、スルホニル基は、置換基を有するスルホニル基が好ましく、置換基としてはアルキル基、アリール基、ヘテロ環基が好ましい。スルホニル基の例には、メタンスルホニル基、フェニルスルホニル基が含まれる。スルフィニル基は、置換基を有するスルフィニル基が好ましく、置換基としてはアルキル基、アリール基、ヘテロ環基が含まれる。スルフィニル基の例には、フェニルスルフィニル基が含まれる。

40 【0097】その中でも、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシル基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アミド基、アシルアミノ基、アリールアミノ基、スルホニアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、アシル基またはイオン性

親水性基が好ましく、更に水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキルアミノ基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、イオン性親水性基が好ましく、特に水素原子、ハロゲン原子、アルキルアミノ基、スルファモイル基、スルホニル基、イオン性親水性基が好ましく、水素原子、イオン性親水性基が最も好ましい。

【0098】 $W_1 \sim W_{20}$ が更に置換基を有することが可能なときの置換基例は、一般式 (II) 中の X_1 、 X_2 、 X_3 、及び X_4 の例と同じであり、好ましい置換基例も同じである。

【0099】但し、 $W_1 \sim W_5$ 、 $W_6 \sim W_{10}$ 、 $W_{11} \sim W_{15}$ 、 $W_{16} \sim W_{20}$ の各々につき、いずれか一つがイオン性親水性基を表すか、イオン性親水性基を置換基として有する。

【0100】 M 、 l 、 m 、 n 及び p は、それぞれ一般式 (II) における M 、 l 、 m 、 n 及び p と同義であり、好ましい M 、 l 、 m 、 n 及び p の例も同じである。

【0101】一般式 (III) で表されるフタロシアニン化合物として特に好ましい組み合わせは以下の通りである。

【0102】 $W_1 \sim W_{20}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキルアミノ基、アシルアミノ基 ($-NHCOR$)、スルホニアミド基 ($-NHSO_2-R$)、カルバモイル基 ($-CONHR$)、スルファモイル基、スルホニル基、イオン性親水性基が好ましく、特に好ましくは水素原子、アルキルアミノ基、アシルアミノ基 ($-NHCOR$)、スルホニアミド基 ($-NHSO_2-R$)、カルバモイル基 ($-CONHR$)、スルファモイル基、イオン性親水性基であり、その中でも最も好ましいのは水素原子、イオン性親水性基である。なお、上記カッコ内の R は置換基を表す。 l 、 m 、 n 、 p は、 $4 \leq l+m+n+p \leq 8$ を満たし、それぞれ独立に、1または2であり、特に好ましくは $4 \leq l+m+n+p \leq 6$ を満たし、その中で最も好ましいのは、これらが1 ($l=m=n=p=1$) であることである。 M は、 C_u 、 Ni 、 Zn 、 Al 等が好ましく、なかでも特に C_u 、 Ni 、 Zn が好ましく、特に C_u が最も好ましい。

【0103】一般式 (III) で表されるフタロシアニン系化合物一分子中、イオン性親水性基を少なくとも1個以上有するものが好ましく、特に、イオン性親水性基がスルホ基であるのが好ましい、その中でもスルホ基を少なくとも4個以上有するものが最も好ましい。

【0104】一般式 (III) で表されるフタロシアニン系化合物は、分子内に少なくとも4つのイオン性親水性基を有しているので、水性媒体中に対する溶解性または分散性が良好となる。

【0105】 $W_1 \sim W_{20}$ が、置換基としてイオン性親水性基を有するときには、イオン性親水性基はスルホ基 ($-SO_3^-X^+$)、カルボキシル基 ($-CO_2^-X^+$)、および4級アノニウム基 ($-N^+RR'R''X^-$)、アシルスルファモイル基 ($-SO_2N^-X^+COR$)、スルホニルカルバモイル基 ($-CON^-X^+SO_2-R$)、スルホニルスルファモイル基 ($-SO_2N^-X^+SO_2-R$)等が含まれる。好ましくは、スルホ基、カルボキシル基および4級アノニウム基であり、特にスルホ基が好ましい。スルホ基、カルボキシル基、アシルスルファモイル基、スルホニルカルバモイル基およびスルホニルスルファモイル基は塩の状態であってもよく、塩を形成する対イオンの例には、アルカリ金属イオン(例、ナトリウムイオン、カリウムイオン)、有機カチオン(例、テトラメチルグアニジウムイオン)、有機およびまたは無機アニオン(例、ハロゲンイオン、メタンスルホン酸イオン、ベンゼンスルホン酸イオン)が含まれる。なお、上記カッコ内の X は、水素原子または対イオン、 R 、 R' 、 R'' は置換基を表す。

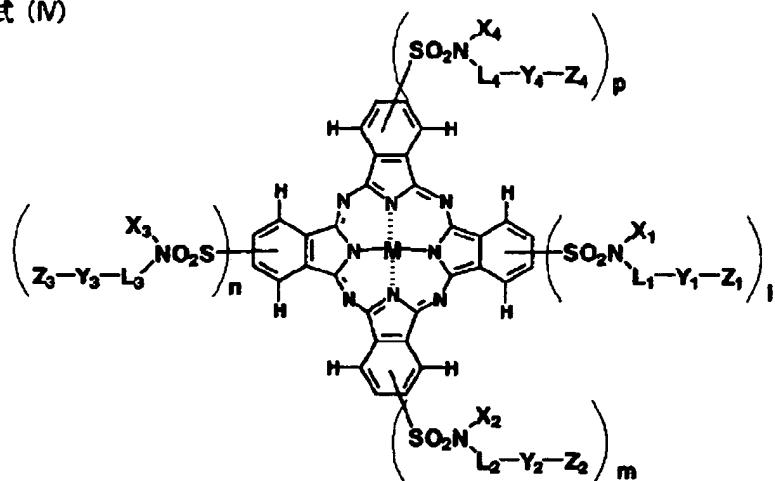
【0106】なお、一般式 (III) で表される化合物の好ましい置換基の組み合わせについては、種々の置換基の少なくとも1つが好ましい基である化合物が好ましく、より多くの種々の置換基が好ましい基である化合物がより好ましく、全ての置換基が好ましい基である化合物が最も好ましい。

【0107】以下に、本発明の一般式 (IV) で表されるフタロシアニン化合物について詳しく述べる。

【0108】

【化16】

一般式 (N)



【0109】一般式 (VI)において、 L_1 、 L_2 、 L_3 、 L_4 はそれぞれ独立に、二価の有機連結基を表す。

【0110】その中でも、随時置換されていても良い直鎖状または分岐鎖状の炭素数2～10のアルキレン、随時置換されていても良いフェニレン及び随時置換されていても良いナフチレンが好ましく、特に直鎖状または分岐鎖状の炭素数2～10のアルキレンが好ましく、その中でも特に直鎖状または分岐鎖状の炭素数2～8のアルキレンが好ましい。

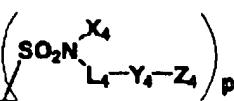
【0111】 L_1 、 L_2 、 L_3 、 L_4 が更に置換基を有することができるときの置換基例は、一般式 (II) 中の X_1 、 X_2 、 X_3 、及び X_4 の例と同じであり、好ましい置換基例も同じである。

【0112】 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 、 Y_4 はそれぞれ独立に、一 CH_2- 基またはヘテロ原子を表す。

【0113】その中でも、窒素原子、酸素原子、硫黄原子が好ましく、特に窒素原子、酸素原子が好ましく、その中でも特に窒素原子が好ましい。

【0114】 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 Z_4 はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、スルフィニル基、ホスホリル基、アシル基またはイオン性親水性基を表し、各々はさらに置換基を有していてもよい。これらの基の好ましい炭素数や具体例は、一般式 (III) の W_1 ～ W_{20} の説明で挙げられているものと同様である。

【0115】その中でも、水素原子、ハロゲン原子、ア



ルキル基、シアノ基、ヒドロキシル基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アミド基、アシルアミノ基、アリールアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、アシル基またはイオン性親水性基が好ましく、更に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シアノ基、ヒドロキシル基、アルキルアミノ基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、イオン性親水性基が好ましく、特に水素原子、アルキル基、アリール基、イオン性親水性基が好ましく、その中でも特にアルキル基が最も好ましい。

【0116】 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 Z_4 が更に置換基を有することができるときの置換基例は、一般式 (II) 中の X_1 、 X_2 、 X_3 、及び X_4 の例と同じであり、好ましい置換基例も同じである。

【0117】但し、 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 Z_4 の少なくとも1つは、イオン性親水性基を表すか、イオン性親水性基を置換基として有する。

【0118】 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 M 、 l 、 m 、 n 及び p は、それぞれ一般式 (II) における X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 M 、 l 、 m 、 n 及び p と同義であり、好ましい X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 M 、 l 、 m 、 n 及び p の例も同じである。

【0119】一般式 (IV) で表されるフタロシアニン化合物として特に好ましい組み合わせは以下の通りである。

【0120】 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基であり、特に好ましいのは水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基であり、その中でも特に好ましいのが水素原子である。 L_1 、 L_2 、 L_3 、 L_4 はそれぞれ独立に、二価の有機連結基であり、その中でも、随時置換されていても良い直鎖状または分岐鎖状の炭素数2～10のアルキレン、随時置換されていても良いフェニレン及び随時置換されていても良いナフチレンが好ましく、特に直鎖状または分岐鎖状の炭素

数2～10のアルキレンが好ましく、その中でも特に直鎖状または分岐鎖状の炭素数2～8のアルキレンが好ましい。 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 、 Y_4 はそれぞれ独立に、 $-CH_2-$ 基またはヘテロ原子であり、その中でも、窒素原子、酸素原子、硫黄原子が好ましく、特に窒素原子、酸素原子が好ましく、その中でも特に窒素原子が好ましい。 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 Z_4 は、それぞれ独立に、水素原子、ハログン原子、アルキル基、シアノ基、ヒドロキシル基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アミド基、アシリアルアミノ基($-NHCO-R$)、アリールアミノ基、スルホニアミド基($-NHSO_2-R$)、カルバモイル基($-CONH-R$)、スルファモイル基($-SO_2NH-R$)、スルホニル基($-SO_2-R$)、アルコキシカルボニル基、アシル基($-CO-R$)またはイオン性親水性基であり、その中でも特に好ましいのは水素原子、ハログン原子、アルキル基、シアノ基、ヒドロキシル基、アルキルアミノ基、カルバモイル基($-CONH-R$)、スルファモイル基($-SO_2NH-R$)、スルホニル基($-SO_2-R$)、イオン性親水性基であり、その中でも更に好ましいのはアルキル基、イオン性親水性基であり、その中でも最も好ましいのはアルキル基である。なお、上記カッコ内のRは置換基を表す。

【0121】l、m、n、pは、 $4 \leq l+m+n+p \leq 8$ を満たし、それぞれ独立に、1または2であり、特に好ましくは $4 \leq l+m+n+p \leq 6$ を満たし、その中でも最も好ましいのは、これらが1($l=m=n=p=1$)であることである。

【0122】Mは、Cu、Ni、Zn、Al等が好ましく、なかでも特にCu、Ni、Znが好ましく、特にCuが最も好ましい。

【0123】一般式(I V)で表されるフタロシアニン化合物一分子中、イオン性親水性基を少なくとも1個以上有するものが好ましく、特に、イオン性親水性基がスルホ基であるのが好ましい、その中でもスルホ基を少なくとも4個以上有するものが最も好ましい。

【0124】一般式(I V)で表されるフタロシアニン化合物は、分子内に少なくとも4つのイオン性親水性基を有しているので、水性媒体中に対する溶解性または分散性が良好となる。

【0125】 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 Z_4 が、置換基としてイオ

ン性親水性基を有するときには、イオン性親水性基はスルホ基($-SO_3^-X^+$)、カルボキシル基($-CO_2^-X^+$)、および4級アンモニウム基($-N^+RR'R''X^-$)、アシルスルファモイル基($-SO_2N^-X^+CO$ R)、スルホニルカルバモイル基($-CON^-X^+SO_2$ $-R$)、スルホニルスルファモイル基($-SO_2N^-X^+SO_2$ $-R$)等が含まれる。好ましくは、スルホ基、カルボキシル基および4級アンモニウム基であり、特にスルホ基が好ましい。スルホ基、カルボキシル基、アシルスルファモイル基、スルホニルカルバモイル基およびスルホニルスルファモイル基は塩の状態であってもよく、塩を形成する対イオンの例には、アルカリ金属イオン(例、ナトリウムイオン、カリウムイオン)、有機カチオン(例、テトラメチルグアニジウムイオン)、有機およびまたは無機アニオン(例、ハロゲンイオン、メタノスルホン酸イオン、ベンゼンスルホン酸イオン)が含まれる。なお、上記カッコ内のXは、水素原子または対イオン、R、R'、R''は置換基を表す。

【0126】なお、一般式(I V)で表される化合物の好ましい置換基の組み合わせについては、種々の置換基の少なくとも1つが好ましい基である化合物が好ましく、より多くの種々の置換基が好ましい基である化合物がより好ましく、全ての置換基が好ましい基である化合物が最も好ましい。

【0127】以下に本発明の上記一般式(V)及びまたは一般式(V I)で表されるフタロシアニン系誘導体について詳しく述べる。

【0128】なお、一般式(V)及びまたは(V I)で表される化合物は、従来フタロシアニン系誘導体の混合物として用いられており、本発明の化合物(特定の置換基を特定の位置に特定の数選択的に導入された特定の構造のフタロシアニン系誘導体)は、従来分離して認識されていない特定の構造の新規な化合物であり、その特定の構造が及ぼす性能は、高機能性を付与したインクジェット用水溶性染料及び該水溶性染料合成中間体として極めて有用であり、また、有用な化学・医薬・農薬有機化合物中間体となり得る化合物である。

【0129】

【化17】

10 10スルホニルカルバモイル基、スルホニルスルファモイル基は塩の状態であってもよく、塩を形成する対イオンの例には、アルカリ金属イオン(例、ナトリウムイオン、カリウムイオン)、有機カチオン(例、テトラメチルグアニジウムイオン)、有機およびまたは無機アニオン(例、ハロゲンイオン、メタノスルホン酸イオン、ベンゼンスルホン酸イオン)が含まれる。なお、上記カッコ内のXは、水素原子または対イオン、R、R'、R''は置換基を表す。

20 20【0126】なお、一般式(I V)で表される化合物の好ましい置換基の組み合わせについては、種々の置換基の少なくとも1つが好ましい基である化合物が好ましく、より多くの種々の置換基が好ましい基である化合物がより好ましく、全ての置換基が好ましい基である化合物が最も好ましい。

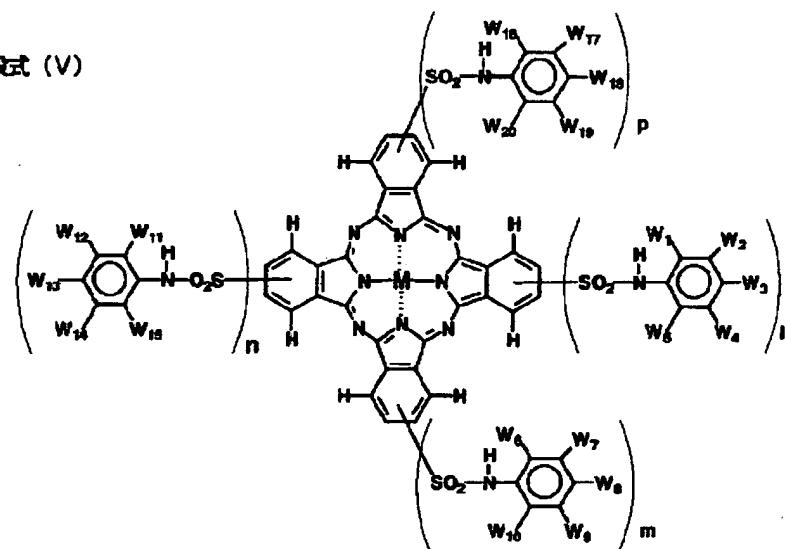
【0127】以下に本発明の上記一般式(V)及びまたは一般式(V I)で表されるフタロシアニン系誘導体について詳しく述べる。

【0128】なお、一般式(V)及びまたは(V I)で表される化合物は、従来フタロシアニン系誘導体の混合物として用いられており、本発明の化合物(特定の置換基を特定の位置に特定の数選択的に導入された特定の構造のフタロシアニン系誘導体)は、従来分離して認識されていない特定の構造の新規な化合物であり、その特定の構造が及ぼす性能は、高機能性を付与したインクジェット用水溶性染料及び該水溶性染料合成中間体として極めて有用であり、また、有用な化学・医薬・農薬有機化合物中間体となり得る化合物である。

【0129】

【化17】

一般式 (V)



【0130】一般式 (V)において、W₁～W₂₀、l、m、n、p及びMは、一般式 (III) 中のW₁～W₂₀、l、m、n、p及びMと各々同義であり、好ましい例も同様である。

【0131】一般式 (V) で表されるフタロシアニン化合物の中でも、特に好ましい置換基の組み合わせは、一般式 (III) 中の特に好ましい置換基の組み合わせと同様である。

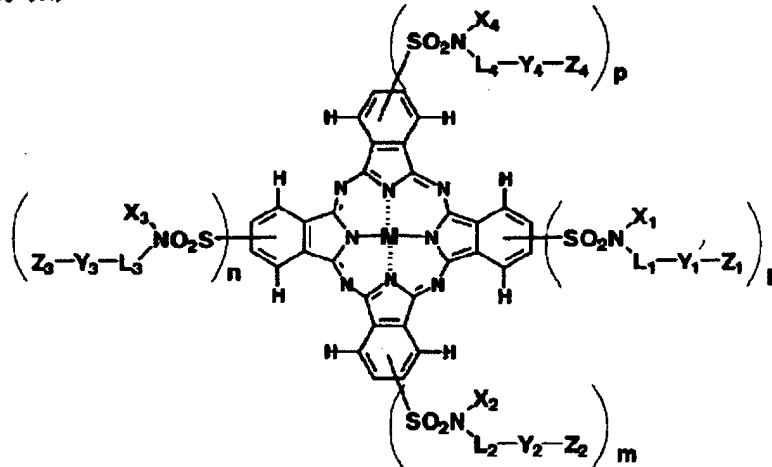
* 【0132】なお、一般式 (V) で表される化合物の好ましい置換基の組み合わせについては、種々の置換基の少なくとも1つがの好ましい基である化合物が好ましく、より多くの種々の置換基が好ましい基である化合物がより好ましく、全ての置換基が好ましい基である化合物が最も好ましい。

【0133】

【化18】

*

一般式 (VI)



【0134】一般式 (VI)において、X₁～X₄、L₁～L₄、Y₁～Y₄、Z₁～Z₄、l、m、n、p及びMは、一般式 (IV) 中の、X₁～X₄、L₁～L₄、Y₁～Y₄、Z₁～Z₄、l、m、n、p及びMと各々同義であり、好ましい例も同様である。

【0135】一般式 (VI) で表されるフタロシアニン化合物の中でも、特に好ましい置換基の組み合わせは、一般式 (IV) 中の特に好ましい置換基の組み合わせと同様である。

【0136】なお、一般式 (VI) で表される化合物の好ましい置換基の組み合わせについては、種々の置換基

40 の少なくとも1つがの好ましい基である化合物が好ましく、より多くの種々の置換基が好ましい基である化合物がより好ましく、全ての置換基が好ましい基である化合物が最も好ましい。

【0137】一般に、インクジェット記録用インクに種々のフタロシアニン誘導体を使用することが知られている。一般式 (I) ～ (IV) で表されるフタロシアニン誘導体は、その合成時において不可避的に置換基R_n (n = 1 ～ 16) の置換位置 (R₁～R₁₆) 異性体を含む場合があるが、これら置換位置異性体は互いに区別するこなく同一誘導体として見なしている場合が多い。ま

た、Rの置換基に異性体が含まれる場合も、これらを区別することなく、同一のフタロシアニン誘導体として見なしている場合が多い。

【0138】本明細書中で定義するフタロシアニン化合物において構造が異なる場合とは、一般式(I)で説明すると、置換基R_n(n=1~16)の構成原子種が異なる場合、数が異なる場合、および位置が異なる場合の何れかである。

【0139】本発明において、一般式(I)~(IV)で表されるフタロシアニン化合物の構造が異なる(特に、置換位置)誘導体を以下の三種類に分類して定義する。

(1) β -位置換型：2及び／または3位、6及び／または7位、10及び／または11位、14及び／または15位に特定の置換基を有するフタロシアニン系化合物

(2) α -位置換型：(1及び／または4位、5及び／または8位、9及び／または12位、13及び／または16位に特定の置換基を有するフタロシアニン系化合物)

(3) α 、 β -位混合置換型：(1~16位に規則性なく、特定の置換基を有するフタロシアニン系化合物)

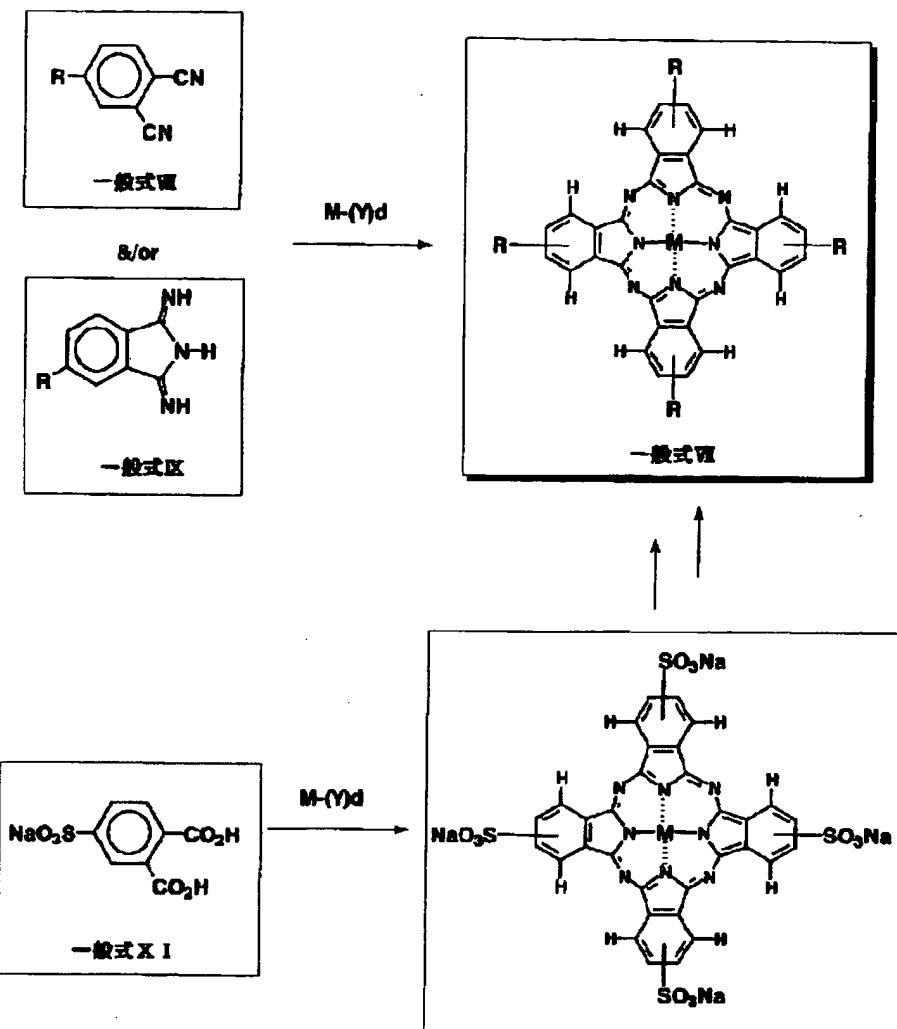
本明細書中において、構造が異なる(特に、置換位置)フタロシアニン化合物の誘導体を説明する場合、上記 β -位置換型、 α -位置換型、 α 、 β -位混合置換型を使用する。

【0140】本発明に用いられるフタロシアニン誘導体は、例えば白井一・小林共著、(株)アイピーシー発行「フタロシアニン－化学と機能－」(P. 1~62)、C. C. Leznoff-A. B. P. Lever共著、VCH発行'Phthalocyanines-Properties and Applications' (P. 1~54)等に記載、引用もしくはこれらに類似の方法を組み合わせて合成することができる。

【0141】本発明の一般式(VII)で表されるフタロシアニン化合物は、例えば一般式(VIII)で表されるフタロニトリル化合物及び／または一般式(IX)で表されるジイミノイソインドリン誘導体と一般式(X)で表される金属誘導体を反応させることにより合成される。

【0142】また、本発明の一般式(VIII)で表されるフタロシアニン化合物は、一般式(XI)で表される4-スルホフタル酸-ナトリウム塩と一般式(X)で表される金属誘導体を反応させることにより、フタロシアニン銅(II)－テトラスルホン酸-4ナトリウムを合成した後、対応するスルホニルクロライドに誘導し、目的とするアミンおよびまたはアニリン誘導体と反応することにより合成される。

【化19】



【0143】(式(VII)及び(IX)中、Rは置換スルファモイル基: $-\text{SO}_2\text{NRR}'$ を示す)

一般式(X): $\text{M}-(\text{Y})\text{d}$

(式(X)中、Mは前記一般式(I)～(IV)のMと同一であり、Yはハロゲン原子、酢酸陰イオン、アセチルアセトナート、酸素などの1価又は2価の配位子を示し、dは1～4の整数である)

一般式(X)で示される金属誘導体としては、Al、Si、Ti、V、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ge、Ru、Rh、Pd、In、Sn、Pt、Pbのハロゲン化合物、カルボン酸誘導体、硫酸塩、硝酸塩、カルボニル化合物、酸化物、錯体等が挙げられる。具体例としては塩化銅、臭化銅、沃化銅、塩化ニッケル、臭化ニッケル、酢酸ニッケル、塩化コバルト、臭化コバルト、酢酸コバルト、塩化鉄、塩化亜鉛、臭化亜鉛、沃化亜鉛、酢酸亜鉛、塩化バナジウム、オキシ三塩化バナジウム、塩化パラジウム、酢酸パラジウム、塩化アルミニウム、塩化マンガン、酢酸マンガン、アセチルアセトンマンガン、塩化マンガン、塩化鉛、酢酸鉛、塩化インジウム、塩化チタン、塩化スズ等が挙げられる。

40

【0144】金属誘導体と一般式(VII)で示されるフタロニトリル化合物の使用量は、モル比で1:3～1:6が好ましい。また、金属誘導体と一般式(IX)で示されるジイミノイソインドリン誘導体の使用量は、モル比で1:3～1:6が好ましい。

【0145】反応は通常、溶媒の存在下に行われる。溶媒としては、沸点80℃以上、好ましくは130℃以上の有機溶媒が用いられる。例えばn-アミルアルコール、n-ヘキサノール、シクロヘキサノール、2-メチル-1-ペンタノール、1-ヘプタノール、2-ヘプタノール、1-オクタノール、2-エチルヘキサノール、ベンジルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、エトキシエタノール、プロポキシエタノール、ブトキシエタノール、ジメチルアミノエタノール、ジエチルアミノエタノール、トリクロロベンゼン、クロロナフタレン、スルフォラン、ニトロベンゼン、キノリン、尿素等がある。溶媒の使用量はフタロニトリル化合物の1～100質量倍、好ましくは5～20質量倍である。

【0146】反応において、触媒として1,8-ジアザ

50

45

ビシクロ [5. 4. 0] -7-ウンデセン (DBU) 或いはモリブデン酸アンモニウムを添加しても良い。添加量はフタロニトリル化合物 1 モルに対して、0. 1~1.0 倍モル好ましくは 0.5~2 倍モルである。反応温度は 80~300°C、好ましくは 100~250°C の反応温度の範囲にて行なうのが好ましく、130~230°C の反応温度の範囲にて行なうのが特に好ましい。80°C 以下では反応速度が極端に遅い。300°C 以上ではフタロシアニン化合物の分解が起こる可能性がある。反応時間は 2~20 時間、好ましくは 5~15 時間、特に好ましくは 5~10 時間の反応時間で行われる。2 時間以下では未反応原料が多く存在し、20 時間以上ではフタロシアニン化合物の分解が起こる可能性がある。

【0147】これらの反応によって得られる生成物は、通常の有機合成反応の後処理方法に従って処理した後、精製してあるいは精製せずに供することができる。すなわち、例えは、反応系から遊離したものを精製せずに、あるいは再結晶、カラムクロマトグラフィー（例えは、ゲルパーメーションクロマトグラフィー (SEPHADE X™ LH-20: Pharmacia 製) 等にて精製する操作を単独、あるいは組み合わせて行ない、提供することができる。

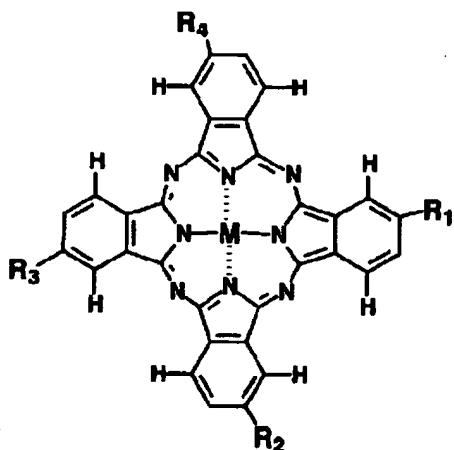
【0148】あるいは反応終了後、反応溶媒を留去して、あるいは留去せずに水、または氷にあけ、中和してあるいは中和せずに遊離したものを精製せずに、あるいは再結晶、カラムクロマトグラフィー等にて精製する操作を単独に、あるいは組み合わせて行なった後、提供することができる。またあるいは、反応終了後、反応溶媒を留去して、あるいは留去せずに水、または氷にあけ中和して、あるいは中和せずに、有機溶媒／水溶液にて抽出したものを精製せずに、あるいは晶析、カラムクロマトグラフィーにて精製する操作を単独あるいは組み合わせて行なった後、提供することができる。

【0149】かくして得られる一般式 (VII) で表されるフタロシアニン化合物は、通常、R₁~R₄ の各置換位置における異性体である下記一般式 (a)-1~(a)-4 で表される化合物の混合物となっている。

【0150】

【化20】

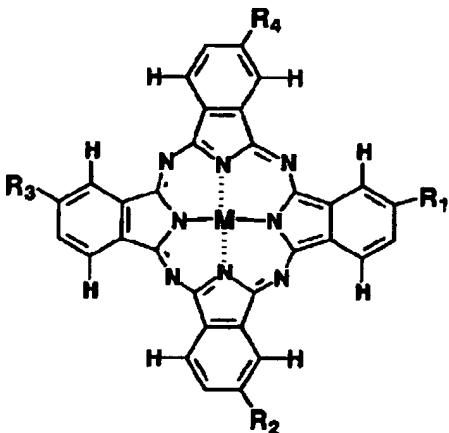
46



一般式(a)-1

【0151】

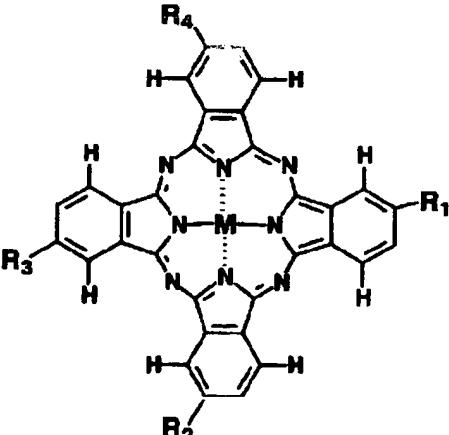
【化21】



一般式(a)-2

【0152】

【化22】

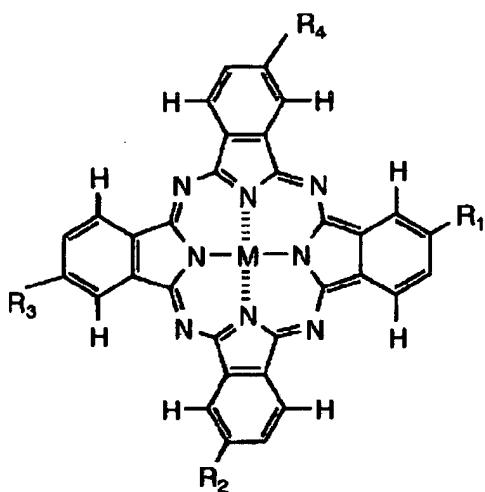


一般式(a)-3

【0153】

【化23】

50



一般式(a)-4

【0154】すなわち、一般式(a)-1～(a)-4で表される化合物は、 β -位置換型(2及び/または3位、6及び/または7位、10及び/または11位、14及び/または15位に特定の置換基を有するフタロシアニン系化合物)であり、 α 位置換型及び α 、 β 一位混合置換型とは全く構造(置換位置)の異なる化合物であり、本発明が課題を解決する手段として極めて重要な構造上の特徴である。本発明の化合物(特定の置換基を特定の位置に特定の数選択的に導入された特定の構造のフタロシアニン系誘導体)は、従来フタロシアニン系誘導体の混合物(α 、 β 一位混合置換型)として用いられている、あるいは構造の異なるフタロシアニン系誘導体(α 位置換型)とは、全く構造上の特徴が異なり、従来分離して認識されていない特定の構造の新規な化合物である。この β -位置換型による構造上の特徴によっても

たらされる色相・光堅牢性・オゾンガス耐性等の向上効果は、その特定の構造が及ぼす性能上の特筆すべき特徴であり、高機能性を付与したインクジェット用水溶性染料及び該水溶性染料合成中間体として極めて有用であり、また、有用な化学・医薬・農薬有機化合物中間体となり得る化合物であるることは、先行技術から全く予想することができないものである。

【0155】本明細書において、オゾンガス耐性と称しているのは、オゾンガスに対する耐性を代表させて称しているのであって、オゾンガス以外の酸化性雰囲気に対する耐性をも含んでいる。すなわち、上記の本発明に係る一般式(I)で示されるフタロシアニン化合物は、自動車の排気ガスに多い窒素酸化物、火力発電所や工場の排気に多い硫黄酸化物、これらが太陽光によって光化学的にラジカル連鎖反応して生じたオゾンガスや酸素-窒素や酸素-水素ラジカルに富む光化学スマッグ、美容院などの特殊な薬液を使用する場所から発生する過酸化水素ラジカルなど、一般環境中に存在する酸化性ガスに対する耐性が強いことが特長である。したがって、屋外広告や、鉄道施設内の案内など画像の酸化劣化が画像寿命を制約している場合には、本発明に係るフタロシアニン化合物を画像形成材料として用いることによって、酸化性雰囲気耐性、すなわち、いわゆるオゾンガス耐性を向上させることができる。

【0156】一般式(I)で表されるフタロシアニン系化合物の具体例(例示化合物101～145)を下記表1～表6に示すが、本発明に用いられるフタロシアニン系化合物は、下記の例に限定されるものではない。

【0157】

【表1】

※ 構成、(R₁R₂)(R₃R₄)(R₅R₆)(R₇R₈)(R₉R₁₀)(R₁₁R₁₂)(R₁₃R₁₄)の構成の順序は、それぞれ左端に記載される。

番号	M	R ₁ R ₂	R ₃ R ₄	R ₅ R ₆	R ₇ R ₈	R ₉ R ₁₀	R ₁₁ R ₁₂	R ₁₃ R ₁₄	R ₁₅ R ₁₆	R ₁₇ R ₁₈
101	Cu	H	H, -SO ₂ NH-phenyl-SO ₂ Na	H	H, -SO ₂ NH-phenyl-SO ₂ Na	H	H, -SO ₂ NH-phenyl-SO ₂ Na	H	H, -SO ₂ NH-phenyl-SO ₂ Na	
102	Cu	H	H, -SO ₂ NH-phenyl-SO ₂ Na	H	H, -SO ₂ NH-phenyl-SO ₂ Na	H	H, -SO ₂ NH-phenyl-SO ₂ Na	H	H, -SO ₂ NH-phenyl-SO ₂ Na	
103	Cu	H	H, CH ₂ Cl	H	H, CH ₂ Cl	H	H, CH ₂ Cl	H	H, CH ₂ Cl	
104	Cu	H	H, -SO ₂ NH-phenyl-Cl-SO ₂ Na	H	H, -SO ₂ NH-phenyl-Cl-SO ₂ Na	H	H, -SO ₂ NH-phenyl-Cl-SO ₂ Na	H	H, -SO ₂ NH-phenyl-Cl-SO ₂ Na	
105	Cu	H	H, -SO ₂ NH-phenyl-OC(=O)CH ₃ -SO ₂ Na	H	H, -SO ₂ NH-phenyl-OC(=O)CH ₃ -SO ₂ Na	H	H, -SO ₂ NH-phenyl-OC(=O)CH ₃ -SO ₂ Na	H	H, -SO ₂ NH-phenyl-OC(=O)CH ₃ -SO ₂ Na	
106	Cu	H	H, -SO ₂ NH-phenyl-OC(=O)O-phenyl-SO ₂ Na	H	H, -SO ₂ NH-phenyl-OC(=O)O-phenyl-SO ₂ Na	H	H, -SO ₂ NH-phenyl-OC(=O)O-phenyl-SO ₂ Na	H	H, -SO ₂ NH-phenyl-OC(=O)O-phenyl-SO ₂ Na	
107	Cu	H	H, -SO ₂ NH-phenyl-SO ₂ Na	H	H, -SO ₂ NH-phenyl-SO ₂ Na	H	H, -SO ₂ NH-phenyl-SO ₂ Na	H	H, -SO ₂ NH-phenyl-SO ₂ Na	
108	Cu	H	H, Cl	H	H, Cl	H	H, Cl	H	H, Cl	
109	Cu	H	H, Cl	H	H, Cl	H	H, Cl	H	H, Cl	
110	Cu	H	H, -SO ₂ NH-phenyl-SO ₂ Na	H	H, -SO ₂ NH-phenyl-SO ₂ Na	H	H, -SO ₂ NH-phenyl-SO ₂ Na	H	H, -SO ₂ NH-phenyl-SO ₂ Na	

[0158]

[表2]

表 3. (R₁, R₂) (R₃, R₄) (R₅, R₆) (R₇, R₈) (R₉, R₁₀) (R₁₁, R₁₂) (R₁₃, R₁₄) (R₁₅, R₁₆) (R₁₇, R₁₈)

番号	構造	R ₁ , R ₂	R ₃ , R ₄	R ₅ , R ₆	R ₇ , R ₈	R ₉ , R ₁₀	R ₁₁ , R ₁₂	R ₁₃ , R ₁₄	R ₁₅ , R ₁₆	R ₁₇ , R ₁₈
111	Cu	H	H	H ₂ -CH ₂ -Ph-CH ₂ -SO ₂ K	H	H ₂ -CH ₂ -Ph-CH ₂ -SO ₂ K	H	H ₂ -CH ₂ -Ph-CH ₂ -SO ₂ K	H	H ₂ -CH ₂ -Ph-CH ₂ -SO ₂ K
112	Cu	H	H	H ₂ -CH ₂ -Ph-CH ₂ -SO ₂ K	H	H ₂ -CH ₂ -Ph-CH ₂ -SO ₂ K	H	H ₂ -CH ₂ -Ph-CH ₂ -SO ₂ K	H	H ₂ -CH ₂ -Ph-CH ₂ -SO ₂ K
113	Cu	H	H	H ₂ -CH ₂ -Ph-CH ₂ -SO ₂ K	H	H ₂ -CH ₂ -Ph-CH ₂ -SO ₂ K	H	H ₂ -CH ₂ -Ph-CH ₂ -SO ₂ K	H	H ₂ -CH ₂ -Ph-CH ₂ -SO ₂ K
114	Cu	H	H	H ₂ -CH ₂ -Ph-CH ₂ -SO ₂ K	H	H ₂ -CH ₂ -Ph-CH ₂ -SO ₂ K	H	H ₂ -CH ₂ -Ph-CH ₂ -SO ₂ K	H	H ₂ -CH ₂ -Ph-CH ₂ -SO ₂ K
115	Cu	H	H	H ₂ -CH ₂ -Ph-CH ₂ -SO ₂ K	H	H ₂ -CH ₂ -Ph-CH ₂ -SO ₂ K	H	H ₂ -CH ₂ -Ph-CH ₂ -SO ₂ K	H	H ₂ -CH ₂ -Ph-CH ₂ -SO ₂ K
116	Cu	H	H	H ₂ -CH ₂ -Ph-CH ₂ -SO ₂ K	H	H ₂ -CH ₂ -Ph-CH ₂ -SO ₂ K	H	H ₂ -CH ₂ -Ph-CH ₂ -SO ₂ K	H	H ₂ -CH ₂ -Ph-CH ₂ -SO ₂ K
117	Cu	H	H	H ₂ -CH ₂ -Ph-CH ₂ -SO ₂ K	H	H ₂ -CH ₂ -Ph-CH ₂ -SO ₂ K	H	H ₂ -CH ₂ -Ph-CH ₂ -SO ₂ K	H	H ₂ -CH ₂ -Ph-CH ₂ -SO ₂ K
118	Cu	H	H	H ₂ -CH ₂ -Ph-CH ₂ -SO ₂ K	H	H ₂ -CH ₂ -Ph-CH ₂ -SO ₂ K	H	H ₂ -CH ₂ -Ph-CH ₂ -SO ₂ K	H	H ₂ -CH ₂ -Ph-CH ₂ -SO ₂ K
119	Cu	H	H	H ₂ -CH ₂ -Ph-CH ₂ -SO ₂ K	H	H ₂ -CH ₂ -Ph-CH ₂ -SO ₂ K	H	H ₂ -CH ₂ -Ph-CH ₂ -SO ₂ K	H	H ₂ -CH ₂ -Ph-CH ₂ -SO ₂ K
120	Cu	H	H	H ₂ -CH ₂ -Ph-CH ₂ -SO ₂ K	H	H ₂ -CH ₂ -Ph-CH ₂ -SO ₂ K	H	H ₂ -CH ₂ -Ph-CH ₂ -SO ₂ K	H	H ₂ -CH ₂ -Ph-CH ₂ -SO ₂ K

【表3】

※ 製品 (R₁,R₂) (R₁,R₂) (R₁,R₂) (R₁,R₁₂) (R₁,R₁₂) (R₁,R₁₂) の各組みの異物質、それぞれ独立に存在する。

品目番号	M	R ₁ ,R ₄	R ₁ ,R ₃	R ₁ ,R ₁	R ₆ ,R ₇	R ₆ ,R ₁₂	R ₁₀ ,R ₁₁	R ₁₃ ,R ₁₄	R ₁₄ ,R ₁₅
121	Cu	H, -SO ₂ NH-phenyl							
122	Cu	H, -SO ₂ NH-phenyl							
123	Cu	H, -SO ₂ CH ₃							
124	Cu	H, -SO ₂ NH-phenyl							
125	Cu	H, -CN							
126	Cu	H, -SO ₂ K							
127	Zn	H, -SO ₂ NH-phenyl							
128	Ni	H, -SO ₂ NH-phenyl							
129	Cu	H, -Cl							
130	Cu	H, -SO ₂ NH-phenyl							

【表4】

表 5 (R₁, R₂) (R₃, R₄) (R₅, R₆) (R₇, R₈) (R₉, R₁₀) (R₁₁, R₁₂) (R₁₃, R₁₄) (R₁₅, R₁₆)

化合物	M	R ₁ , R ₂	R ₃ , R ₄	R ₅ , R ₆	R ₇ , R ₈	R ₉ , R ₁₀	R ₁₁ , R ₁₂	R ₁₃ , R ₁₄	R ₁₅ , R ₁₆
131	Cu	H	H	H, -SO ₂ NH-phenyl	H	H, -SO ₂ NH-phenyl	H	H, -SO ₂ NH-phenyl	H, -SO ₂ NH-phenyl
132	Cu	H	H	H, -SO ₂ NH-phenyl	H	H, -SO ₂ NH-phenyl	H	H, -SO ₂ NH-phenyl	H, -SO ₂ NH-phenyl
133	Cu	H	H	H, -SO ₂ NH-phenyl	H	H, -SO ₂ NH-phenyl	H	H, -SO ₂ NH-phenyl	H, -SO ₂ NH-phenyl
134	Cu	H	H	H, -SO ₂ NH-phenyl	H	H, -SO ₂ NH-phenyl	H	H, -SO ₂ NH-phenyl	H, -SO ₂ NH-phenyl
135	Cu	H	H	H, -SO ₂ NH-phenyl	H	H, -SO ₂ NH-phenyl	H	H, -SO ₂ NH-phenyl	H, -SO ₂ NH-phenyl

【表5】

କିମ୍ବା (R_1, R_2) (R_1, R_3) (R_2, R_3) (R_1, R_4) (R_2, R_4) (R_3, R_4) କୌଣସିରେ ପରିବର୍ତ୍ତନ ହେଲାଏବୁ ।

Compound	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	R ₈	R ₉	R ₁₀	R ₁₁	R ₁₂	R ₁₃	R ₁₄	R ₁₅
136	Cu	H	H	H	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	H	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	H	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	
137	Cu	H	H	H	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	H	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	H	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	
138	Cu	H	H	H	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	H	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	H	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	
139	Ni	H	H	H	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	H	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	H	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	
140	Cu	H	H	H	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	H	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	H	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	

※ 表中、 (R_1, R_2) (R_1, R_3) (R_1, R_4) (R_1, R_{10}) (R_1, R_{11}) (R_1, R_{12}) の値組みの具体例は、それぞれ下記に示すものである。

番号	M	R ₁ , R ₂		R ₃ , R ₄		R ₅ , R ₆		R ₇ , R ₈		R ₉ , R ₁₀		R ₁₁ , R ₁₂		R ₁₃ , R ₁₄	
		R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	R ₈	R ₉	R ₁₀	R ₁₁	R ₁₂	R ₁₃	R ₁₄
141	Zn	H, H	H, H	H, H	H, H	H, H	H, H	H, H	H, H						
142	Cu	Cu	Cu	I, I	I, I	I, I	I, I	I, I	I, I	I, I	I, I	I, I	I, I	I, I	I, I
143	Cu	Cu	Cu	I, I	I, I	I, I	I, I	I, I	I, I	I, I	I, I	I, I	I, I	I, I	I, I
144	Cu	Cu	Cu	I, I	I, I	I, I	I, I	I, I	I, I	I, I	I, I	I, I	I, I	I, I	I, I
145	Cu	Cu	Cu	I, I	I, I	I, I	I, I	I, I	I, I	I, I	I, I	I, I	I, I	I, I	I, I

【0163】 [合成例] 以下に、合成例により本発明のフタロシアニン系化合物誘導体の合成法を詳しく説明するが、出発物質、色素中間体及び合成ルートについてはこれにより限定されるものでない。

【0164】 本発明の代表的なフタロシアニン系化合物

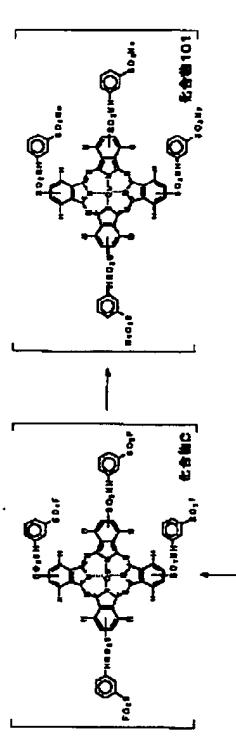
は、例えば下記合成ルートから誘導することができる。なお、下記において、 λ_{\max} は吸収極大波長、 ϵ_{\max} は吸収極大波長でのモル吸光係数をそれぞれ意味する。

【0165】

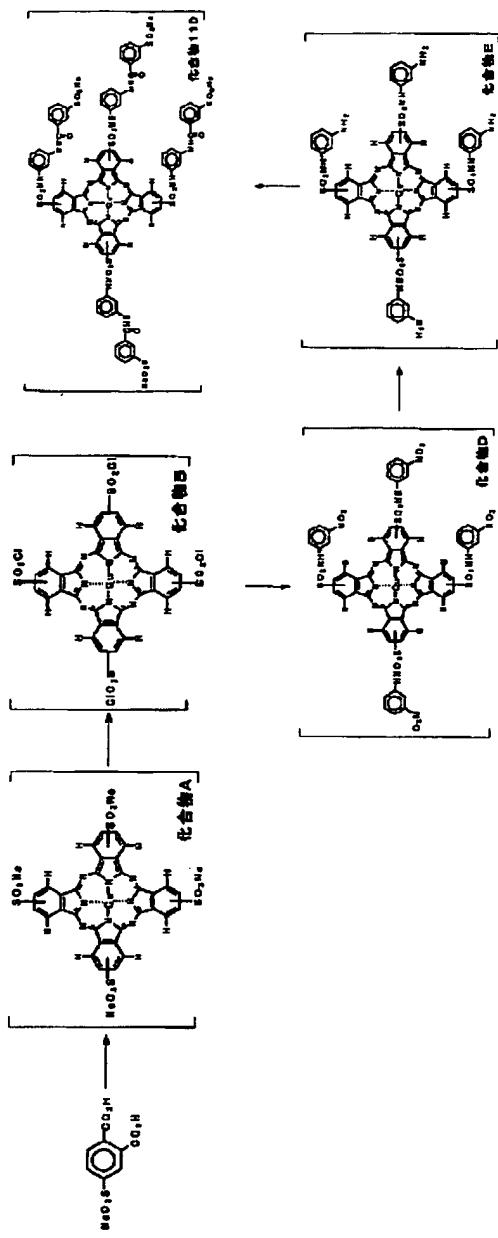
【化24】

卷(32): 0 0 2 - 3 0 2 6 2 3 (P 2 0 0 2 - 3 0 2 6 2 3 A)

61

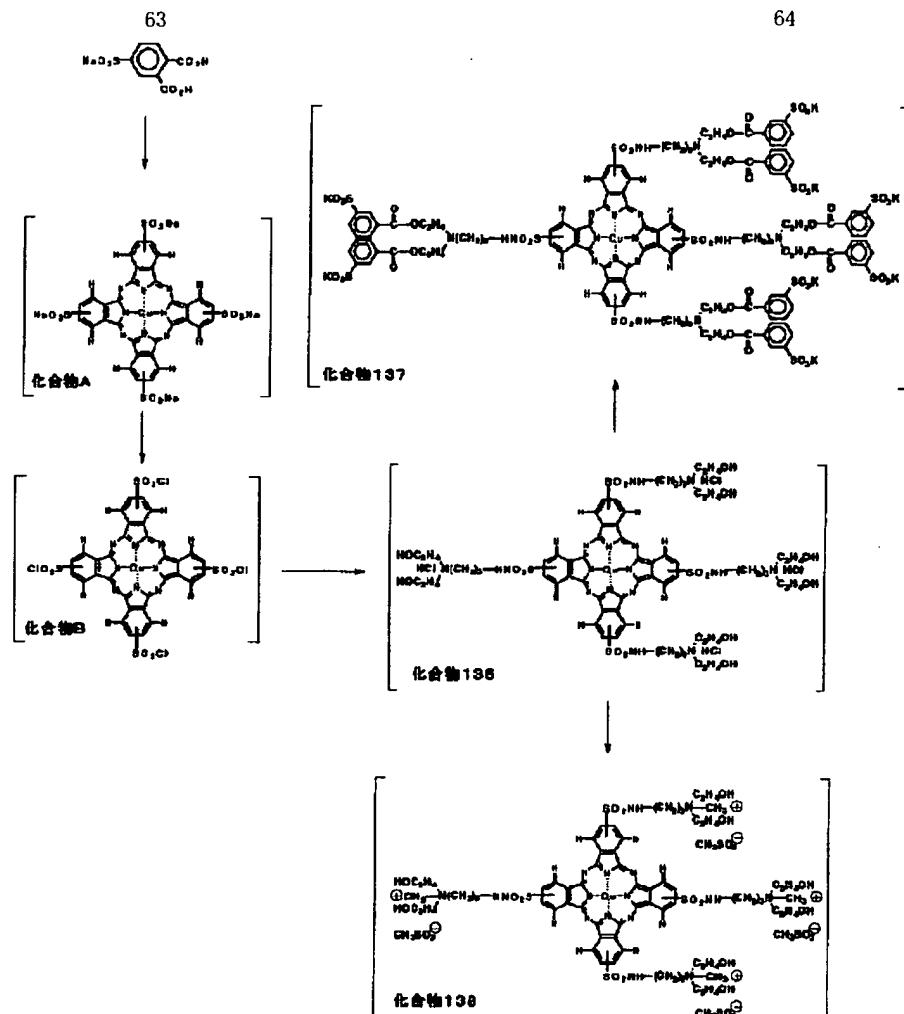


62



【0166】

【化25】



【0167】合成例1：化合物Aの合成

冷却管の付いた三つロフラスコに、ニトロベンゼン100 mL加え、180°Cまで1時間かけて昇温し、そこに4-スルホフタル酸ナトリウム塩4.3. 2 g、塩化アンモニウム4. 7 g、尿素5.8 g、モリブデン酸アンモニウム0. 68 g、塩化銅(II)6. 93 gを加え、同温度で6時間搅拌した。反応液を40°Cまで冷却したのち、50°Cの加温したメタノール200 mLを注入して、生成した固体物を粉碎してながら室温で1時間搅拌した。得られた分散物をヌッヂでろ過し、400 mLのメタノールで洗净した。続いて得られた固体を塩化ナトリウムで饱和した1000 mLの1M塩酸水溶液を加え、煮沸して未反応の銅塩を溶かし出した。冷却後、沈殿した固体をヌッヂでろ過し、100 mLの1M塩酸饱和食塩水溶液で洗净した。得られた固体を700 mLの0. 1M水酸化ナトリウム水溶液に溶解させた。溶液を搅拌しながら80°Cまで加温し、同温度で1時間搅拌した。水溶液を熱時ゴミ取りろ過した後、ろ液を搅拌しながら塩化ナトリウム270 mLを徐々に添加し塩析した。この塩析液を搅拌しながら80°Cまで加温し、同温度で1時間搅拌した。室温まで冷却した後、析出した結

30 晶をろ過し、150 mLの20%食塩水で洗净した。引き続き、80%エタノール200 mLに得られた結晶を加え、1時間還流下搅拌し、室温まで冷却した後、析出した結晶をろ過し、更に、60%エタノール水溶液200 mLに得られた結晶を加え、1時間還流搅拌し、室温まで冷却した後、析出した結晶をろ過し、エタノール300 mLで洗净後乾燥して、化合物A 29. 25 gを青色結晶として得た。λ_{max} : 629. 9 nm; ε_{max} = 6. 11 × 10⁴ (水溶液中)。得られた化合物Aを分析した (質量分析法: ESI-MS、元素分析、中和滴定等種々の機器解析方法により測定) 結果、本明細書中で定義したフタロシアニン銅(II)、即ち、置換位置がβ-位置換型 [それぞれの各ベンゼン核の (2または3位)、(6または7位)、(10または11位)、(14または15位) に各々スルホ基を1個、銅フタロシアニン分子中スルホ基を合計4個有する] であることが確認できた。

【0168】合成例2：化合物Bの合成

冷却管の付いた三つロフラスコに、クロロスルホン酸150 mLを加え、30°C以下で搅拌しながら上記で合成した化合物A 19. 0 gをゆっくり分割添加した。更

に、20℃で30分間攪拌した後、25℃以下で60gの五塩化リンをゆっくり分割添加した。反応液を140℃まで加温し、同温度で3時間攪拌した。80℃まで冷却した後、30mLの塩化チオニルを15分間かけて滴下した。引き続き、反応液を80℃まで加温し、同温度で2時間攪拌した。100℃まで冷却した後、反応液を1000mLの水と500gの氷との混合物に徐々に添加して青色結晶の目的物を析出させた。懸濁液内の温度は、氷を補足的に添加することによって0~5℃に保つた。更に室温で1時間攪拌した後に、ヌッチャでろ過し、1500mLの冷水で洗浄した。引き続き、結晶を150mLの冷アセトニトリルで洗浄後、減圧下乾燥入りのデシケーター内で一晩乾燥して、化合物B 15.6gを青色結晶として得た。得られた化合物Bを分析した結果、本明細書中で定義したフタロシアニン銅(I)、即ち、置換位置が β -型のテトラスルホニルクロライドであることが確認できた。更に得られた結晶0.01部を2-エチルヘキシルオキシプロピルアミン/アセトンでクエンチした後、HPLCにて純度検定(検出波長254nm; 0.1%酢酸/トリエチルアミンbfef系; THF/H₂O=7/3)したところ、相対面積% = 90.95% [Cu-Pc-(SO₂NH-R)₄誘導体の総和として検定]であった。

【0169】合成例3：化合物Cの合成

m-アミノベンゼンスルホニルフルオライド5.4gを50mLのDMAcに溶解し、内温5度で攪拌しているところへ、上記で合成した化合物B 3.0gを徐々に加え反応させた。30分間室温で攪拌後、55℃まで加温し、同温度で1時間攪拌した。20℃まで冷却した後、反応液を300mLの水にあけて、引き続き室温で30分間攪拌して、析出した粗結晶をヌッチャでろ過し、100mLの冷水で洗浄し、乾燥した。得られた粗結晶を、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(CH₂Cl₂/THF)を用いて副生成物〔例えば、Cu-Pc-(SO₃X)_m(SO₂NHAr)_n誘導体: m+n=4, m≠0〕を除去した後、酢酸エチルから再結晶して、化合物Cを3.5g得た。

【0170】合成例4：具体的化合物例101の合成
上記で合成した化合物C 3.5gを20mLのTHFに溶解し、室温で攪拌しているところへ、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を加え、さらに30分攪拌し。反応終了後、飽和食塩水を加え、析出した結晶を濾過した。得られた粗結晶を脱塩(70%エタノールで煮沸洗浄2回)後、エタノールで再結晶し、具体的化合物例101を2.8g得た。 $\lambda_{max}=628.5\text{nm}$; $\epsilon_{max}=4.30 \times 10^4$ (水溶液中)。

【0171】合成例5：化合物Dの合成

m-ニトロアニリン4.3gを50mLのDMAcに溶解し、内温5度で攪拌しているところへ、化合物B 3.0gを徐々に加え反応させた。30分間室温で攪拌

後、55℃まで加温し、同温度で1時間攪拌した。20℃まで冷却した後、反応液を300mLの水にあけて、引き続き室温で30分間攪拌して、析出した粗結晶をヌッチャでろ過し、100mLの冷水で洗浄し、乾燥した。得られた粗結晶を、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(CH₂Cl₂/THF)を用いて副生成物〔例えば、Cu-Pc-(SO₃X)_m(SO₂NHAr)_n誘導体: m+n=4, m≠0〕を除去した後、酢酸エチルから再結晶して化合物D 3.8gを得た。

10 【0172】合成例6：化合物Eの合成

冷却管の付いた三つロプラスコに、イソプロピルアルコール150mLを加え、30℃以下で攪拌しながら還元鉄11.2gをゆっくり分割添加した。更に、塩化アンモニウム0.2gを水15mLに溶解した水溶液を滴下した後、還流温度まで加温し、同温度で1時間攪拌した。引き続き、上記で合成した化合物D 3.0gをアセトン100mLに溶解した液を同温度で滴下し、還流温度で45分間攪拌した後、反応液を熱時セライトろ過し、ろ液をロータリーエバボレーターを用いて、溶媒を留去し、得られた粗結晶をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(CH₂Cl₂/THF)を用いて副生成物を除去した後、酢酸エチルから再結晶して、化合物E 2.3gを得た。

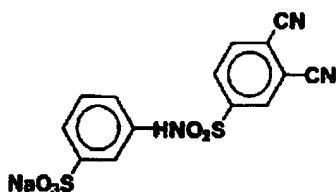
【0173】合成例7：具体的化合物例110の合成

上記で合成した化合物E 1.3gを50mLのDMAc(N,N-ジメチルアセトアミド)に溶解し、内温5度で攪拌しているところへ、m-クロロスルホニルベンゾイルクロリド1.2gを徐々に加え反応させた。30分攪拌後、反応液に飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を加え、さらに30分攪拌した。反応終了後、飽和食塩水を加え、析出した結晶を濾過した。得られた粗結晶を脱塩(70%エタノールで煮沸洗浄2回)後、エタノールで再結晶し、具体的化合物例110を1.9g得た。 $\lambda_{max}=634.2\text{nm}$; $\epsilon_{max}=3.33 \times 10^4$ (水溶液中)。

【0174】合成例8：具体的化合物例101の合成
下記化合物(F)を出発原料として、詳細に説明した反応条件で、 β -位置換型: Cu-Pc-(SO₂NH-(3-スルホフェニル))₄誘導体を合成した。得られた化合物を分析した結果、置換位置の混合分布〔それぞれの各ベンゼン核の(2または3位)、(6または7位)、(10または11位)、(14または15位)にスルホ基を1個〕がわずかに異なるが、銅フタロシアニン1分子中スルホ基を合計4個有する、本明細書中で定義した β -位置換型の誘導体であり、合成例4で合成した化合物と同じ化合物であった。(合成ルートは異なるが、合成例4と合成例8で合成した化合物が、同一の β -位置換型フタロシアニン銅(II)であることは有機合成の常識の範囲で明らかである。)

40 【0175】

【化26】



化合物F

【0176】合成例9：具体的化合物例136の合成
N-(3-アミノプロピル)ジエタノールアミン16.2 gを100mLのDMAcに溶解し、内温5度で搅拌しているところへ、化合物B 9.7 gを徐々に加え反応させた。搅拌しながら30分間かけて室温まで内温を上げた後、同温度で1時間搅拌した。反応液を1000mLのイソプロピルアルコールにあけて、引き続き室温で30分間搅拌した後、濃塩酸12.5mLを滴下し、析出した粗結晶をヌッヂでろ過し、200mLのイソプロピルアルコールで洗净し、乾燥した。得られた粗結晶を、200mLのメタノールを用いて、熱時(還流温度)洗净を1時間した後、内温を室温まで下げ、結晶をヌッヂでろ過し、100mLのメタノールで洗净し、乾燥した。得られた結晶を、ゲルパーメーションクロマトグラフィ(SEPHADEX™LH-20:Pharmacia製(H₂O))を用いて副生成物〔例えば、Cu-Pc-(SO₃X)_m(SO₂NHR)_n誘導体: m+n=4, m≠0〕を除去した後、H₂O/メタノール/塩酸から再結晶して具体的化合物例136を14.2 g得た。λ_{max}=618.6.2nm; ε_{max}=5.34×10⁴(水溶液中)。

【0177】合成例10：具体的化合物例137の合成
1.0 gの化合物136を、20mLのDMAcに溶解し、内温5度で搅拌しているところへ、2.0mLのトリエチルアミンを徐々に滴下した。引き続き、内温5度で搅拌しているところへ、m-クロロスルホニルベンゾノルクロリド1.6 gを徐々に加え反応させた。30分搅拌後、反応液を100mLのアセトニトリルに注いで、さらに30分搅拌した。析出した結晶をヌッヂでろ過し、水100mLで洗净し、さらに50mLのアセトニトリルで洗净し室温で乾燥した。得られた結晶を15mLのDMAcに溶解し、内温15度で搅拌しているところへ、1.0mLのピリジンを徐々に滴下した。引き続き、同温度で搅拌しているところへ、水3.0mLを徐々に加え反応させた。60分搅拌後、反応液を100mLのアセトニトリルに注いで、さらに30分搅拌した。析出した結晶をヌッヂでろ過し、100mLのアセトニトリルで洗净し室温で乾燥して、粗結晶1.6 gを得た。得られた結晶を、ゲルパーメーションクロマトグラフィ(SEPHADEX™LH-20:Pharmacia製(H₂O))を用いて副生成物を除去した後、H₂O/メタノール/酢酸カリウムから造塩して具体的

化合物例137を1.28g得た。λ_{max}=624.9nm; ε_{max}=6.53×10⁴(水溶液中)。

【0178】合成例11：具体的化合物例138の合成
1.5 gの化合物136を、20mLのDMAcに溶解した後、ろ液を室温で搅拌しているところへ、2.0 gのp-トルエンスルホン酸メチルを徐々に滴下した。引き続き、内温100度で160分間搅拌した後、反応液を室温まで冷却した。55mLのアセトニトリルを加えた後、還流温度で1時間搅拌した。内温を室温まで冷却した後、析出した結晶をヌッヂでろ過し、50mLのアセトニトリルで洗净し室温で乾燥して、粗結晶1.7 gを得た。得られた結晶を、ゲルパーメーションクロマトグラフィ(SEPHADEX™LH-20:Pharmacia製(H₂O))を用いて副生成物を除去した後、アセトニトリルから再結晶して具体的化合物例138を1.5 g得た。λ_{max}=617.2nm; ε_{max}=5.50×10⁴(水溶液中)。

【0179】[比較化合物の合成例]

比較合成例1

20 (a) 比較化合物1の合成

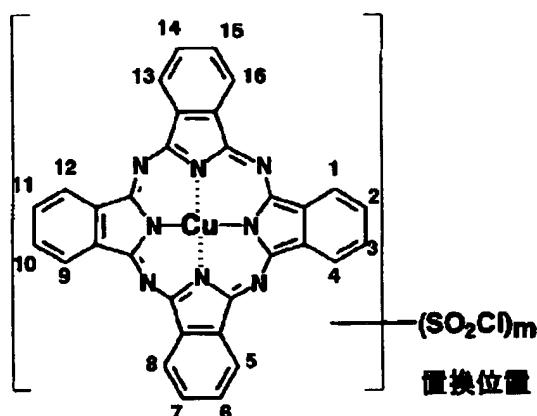
冷却管の付いた三つロフスコに、クロロスルホン酸150mLを加え、搅拌しながら引き続き20°Cを超えない温度を保ちながら25.0gの銅フタロシアニンをゆっくり分割添加した。(発熱するため冷却を同時に実施した)

次いでこの混合物を100°Cまで、1時間かけて加温し、更に135°Cまで1時間かけて加温を続け、ガスの発生が終了するまで同温度で4時間搅拌した。その後にこの反応液を75°Cに冷却した後、30mLの塩化チオニルを30分間かけて滴下した。引き続き、反応液を80°Cまで加温し、同温度で2時間搅拌した。10°Cまで冷却した。次いで、反応液を1500mLの水と500gの氷との混合物にゆっくり添加して青色結晶の目的物を析出させた。懸濁液内の温度は、氷を補足的に添加することによって0~5°Cに保った。更に室温で1時間搅拌した後に、ヌッヂでろ過し、2500mLの冷水で洗净した。引き続き、結晶を100mLの冷アセトニトリルで洗净後、減圧下乾燥剤入りのデシケーター内で一晩乾燥して、下記で示される比較化合物1を青色結晶として35.5g得た。得られた化合物を分析した結果、

本明細書で定義したフタロシアニン銅(II)の置換位置がα, β-混合型で、且つ置換数がジー、トリー、テトラー混合物のスルホニルクロライドであることが確認できた。得られた結晶0.01部を2-エチルヘキシルオキシプロピルアミン/アセトンでクエンチした後、HPLCにて純度検定(検出波長254nm; 0.1%酢酸/トリエチルアミンbuffer系; THF/H₂O=7/3)したところ、相対面積% = 80.52% [Cu-Pc(-SO₂NH-R)_n誘導体の総和]であった。

【0180】

* * 【化27】



比較化合物1

【0181】(b) 比較化合物2の合成

特開平10-130517号、WO 00/08101号、WO 00/08103号等に記載の方法を用いて、比較化合物2の合成を実施した後、得られた化合物を分析した結果、比較化合物1と比べて、①置換位置の混合分布がわずかに異なる、②置換数（2置換体、3置換体、4置換体）の混合分布がわずかに異なる、③スルホニルクロライドとしての純度〔上述した、Cu-Pc（-SO₂NH-R）_n誘導体の総和として検定〕の差はあるものの、記載の方法（比較化合物1の合成法）で合成した比較化合物1及び比較化合物2はいずれも、本明細書中で定義したフタロシアニン銅（II）-置換位置が α 、 β -混合型で、且つ、置換数がジー、トリー、テトラー混合物のスルホニルクロライドであることが確認できた。

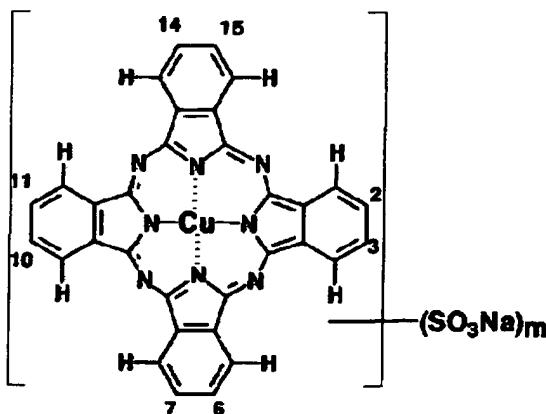
【0182】(c) 比較化合物3の合成

冷却管の付いた三つロフラスコに、ニトロベンゼン100mL加え、180℃まで1時間かけて昇温し、そこに4-スルホフタル酸ナトリウム塩3.2g、無水フタル酸6.0g、塩化アンモニウム4.7g、尿素5.8g、モリブデン酸アンモニウム0.68g、塩化銅（II）6.93gを加え、同温度で6時間攪拌した。反応液を40℃まで冷却したのち、50℃の加温したメタノール200mLを注入して、生成した固形物を粉碎してながら室温で1時間攪拌した。得られた分散物をヌッヂでろ過し、400mLのメタノールで洗浄した。続いて得られた固体を塩化ナトリウムで飽和した1000mLの1M塩酸水溶液を加え、煮沸して未反応の銅塩を溶かし

出した。冷却後沈殿した固体をヌッヂでろ過し、100mLの1M塩酸飽和食塩水溶液で洗浄した。得られた固体を700mLの0.1M水酸化ナトリウム水溶液に溶解させた。溶液を攪拌しながら80℃まで加温し、同温度で1時間攪拌した。水溶液を熱時ゴミ取りろ過した後、ろ液を攪拌しながら塩化ナトリウム270mLを徐々に添加した塩析した。この塩析液を攪拌しながら80℃まで加温し、同温度で1時間攪拌した。室温まで冷却した後、析出した結晶をろ過し、150mLの20%食塩水で洗浄した。引き続き、80%エタノール200mLに得られた結晶を加え、1時間還流下攪拌し、室温まで冷却した後、析出した結晶をろ過し、更に、60%エタノール水溶液200mLに得られた結晶を加え、1時間還流攪拌し、室温まで冷却した後、析出した結晶をろ過し、エタノール300mLで洗浄後乾燥して、下記で示される比較化合物3を青色結晶として26.3gを得た。 $\lambda_{\text{max}} = 629.1 \text{ nm}$; $\epsilon_{\text{max}} = 6.00 \times 10^4$ (水溶液中)。得られた化合物を分析した結果、本明細書中で定義したフタロシアニン銅（II）-置換位置が、 β -位置換型（フタロシアニン一分子あたりスルホ基が平均3個有する；それぞれの各ベンゼン核の（2または3位）、（6または7位）、（10または11位）、（14または15位）に、スルホ基置換数比、4個：3個：2個=1：3：1の混合物（ESI-MS））であることが確認できた。

【0183】

【化28】



比較化合物3

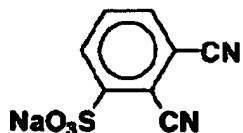
【0184】(d) 比較化合物4の合成

特開平10-204053号公報等に記載の方法を用いて合成した、下記化合物(G)を出発原料として、該公報に詳細に説明された反応条件で、下記で示される α -位置換型フタロシアニン銅(II)誘導体を合成した。得られた化合物を分析した結果、本明細書中で定義したフタロシアニン銅(II)一置換位置が、 α -位置換型[それぞれの各ベンゼン核の(1または4位)、(5または8位)、(9または12位)、(13または16位)にスルホ基を1個、銅フタロシアニン一分子中スルホ基を合計4個有する]であることが確認できた。

置換数 $m=4, 3, 2$ の混合物

【0185】

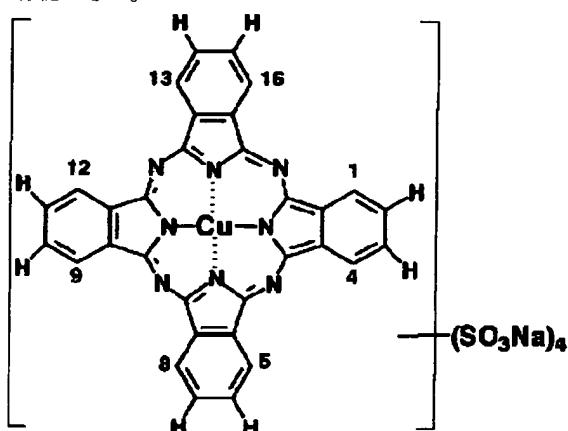
【化29】



化合物G

【0186】

【化30】



比較化合物4

【0187】(e) 比較化合物5の合成

4-スルホフタル酸ナトリウム塩(β -位置換型誘導体原料)及び化合物(G)(α -位置換型誘導体原料)の双方を出発原料として、特開平10-204053号公報に詳細に説明された反応条件で、下記で示される α, β -位置混合置換型フタロシアニン銅(II)誘導体を合成した。得られた化合物を分析した結果、置換位置の

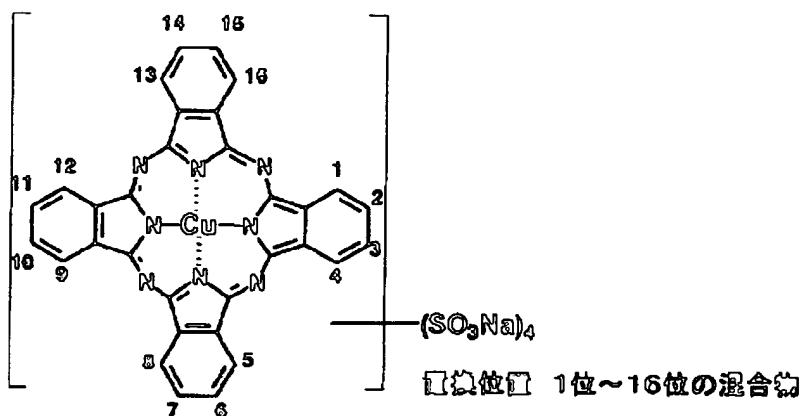
40 混合分布[それぞれの各ベンゼン核(α -位+ β -位=4個で且つ銅フタロシアニン一分子中 β -位にスルホ基が平均で3個 α -位にスルホ基が平均で1個有する)]であることが確認できた。

【0188】

【化31】

73

74



比較化合物5

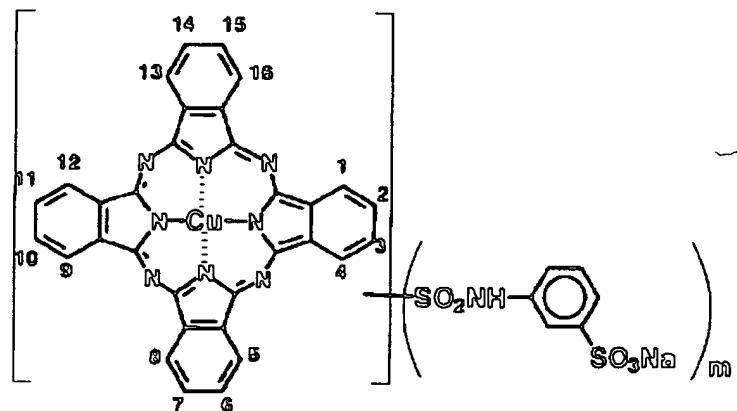
【0189】(f) 比較化合物6の合成

上記比較化合物2を出発原料として、合成例3～4と同様の操作を実施して、下記で示される比較化合物6（具＊）を得た。

*体的化合物例101誘導体との比較化合物)を得た。

【0190】

【化32】



比較化合物6

置換数 $m=4, 3, 2$ の混合物

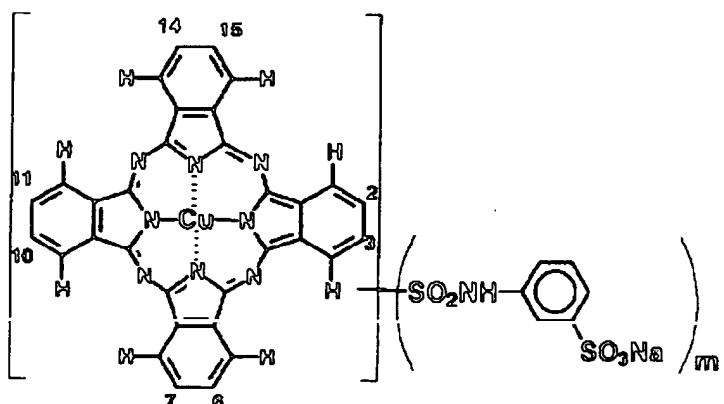
【0191】(g) 比較化合物7の合成

上記比較化合物3を出発原料として、合成例2～4と同様の操作を実施して、下記で示される比較化合物7（具※）を得た。

*体的化合物例101誘導体との比較化合物)を得た。

【0192】

【化33】

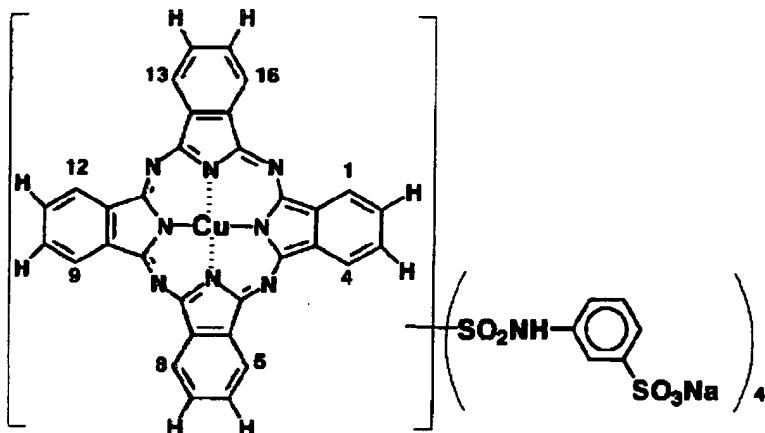


比較化合物7

【0193】(h) 比較化合物8の合成

50 上記比較化合物4を出発原料として、合成例2～4と同

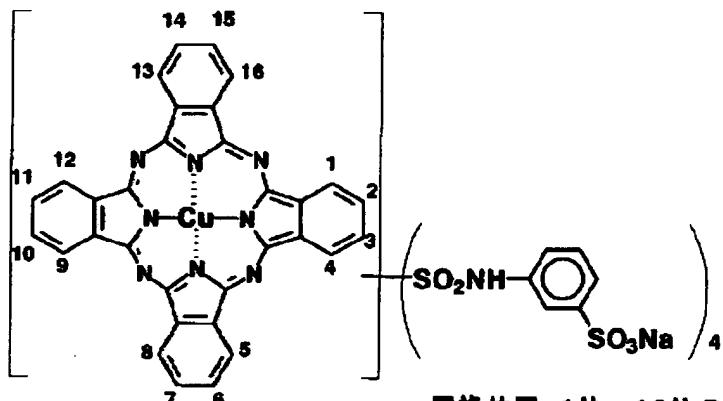
様の操作を実施して、下記で示される比較化合物8（具体的化合物例101誘導体との比較化合物）を得た。 * 【0194】
【化34】



比較化合物8

【0195】(i) 比較化合物9の合成
上記比較化合物5を出発原料として、合成例2～4と同様の操作を実施して、下記で示される比較化合物9（具体的化合物例101誘導体との比較化合物）を得た。

【0196】
【化35】

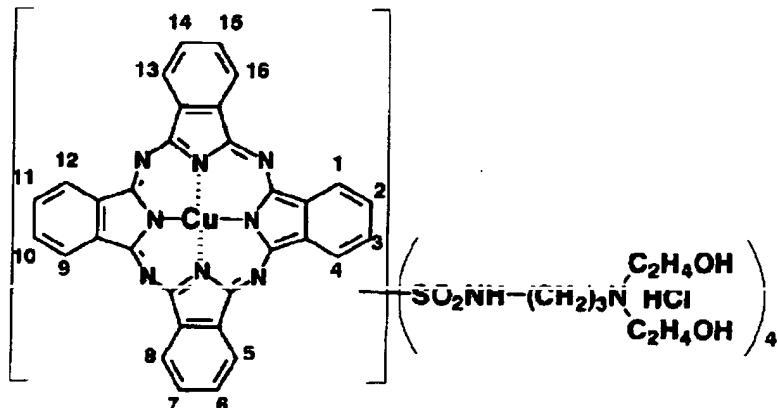


置換位置 1位～16位の混合物

比較化合物9

【0197】(j) 比較化合物10の合成
上記比較化合物2を出発原料以外は、合成例9と同様の操作を実施して、下記で示される比較化合物10（具体的★

★的化合物例1誘導体との比較化合物）を得た。
【0198】
【化36】



置換位置 1位～16位の混合物

比較化合物10

【0199】本発明の化合物の用途としては、画像、特にカラー画像を形成するための画像記録材料が挙げられ、具体的には、インクジェット方式記録材料、感熱転写型画像記録材料、感圧記録材料、電子写真方式を用いる記録材料、転写式ハロゲン化銀感光材料、印刷インク、記録ペン等であり、好ましくはインクジェット方式記録材料、感熱転写型画像記録材料、電子写真方式を用いる記録材料であり、更に好ましくはインクジェット方式記録材料である。また米国特許4,808,501号、特開平6-35182号などに記載されている、LCDやCDなどの固体撮像素子で用いられるカラーフィルター、各種繊維の染色にも適用できる。本発明の化合物は、その用途に適した溶解性、熱移動性などの物性を、置換基により調整して使用する。また、本発明の化合物は、用いられる系に応じて均一な溶解状態、乳化分散のような分散された溶解状態、固体分散状態で使用することが出来る。

【0200】 [インクジェット記録用インク] 次に本発明のインクジェット記録用インクについて説明する。インクジェット記録用インクは、親油性媒体や水性媒体中にフタロシアニン系化合物を溶解及び／又は分散させることによって作製することができる。好ましくは、水性媒体を用いる場合である。必要に応じてその他の添加剤が、本発明の効果を害しない範囲内において含有される。その他の添加剤としては、例えば、乾燥防止剤（湿潤剤）、褪色防止剤、乳化安定剤、浸透促進剤、紫外線吸収剤、防腐剤、防黴剤、pH調整剤、表面張力調整剤、消泡剤、粘度調整剤、分散剤、分散安定剤、防錆剤、キレート剤等の公知の添加剤が挙げられる。これらの各種添加剤は、水溶性インクの場合にはインク液に直接添加される。油溶性染料を分散物の形で用いる場合には、染料分散物の調製後分散物に添加するのが一般的であるが、調製時に油相または水相に添加してもよい。

【0201】乾燥防止剤はインクジェット記録方式によるノズルのインク噴射口において該インクジェット用インクが乾燥することによる目詰まりを防止する目的で好適に使用される。

【0202】乾燥防止剤としては、水より蒸気圧の低い水溶性有機溶剤が好ましい。具体的な例としてはエチレンギリコール、プロピレングリコール、ジエチレンギリコール、ポリエチレンギリコール、チオジグリコール、ジチオジグリコール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,2,6-ヘキサントリオール、アセチレンギリコール誘導体、グリセリン、トリメチロールプロパン等に代表される多価アルコール類、エブレンジリニルモノメチル（又はエチル）エーテル、ジエチレンギリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、トリエチレンギリコールモノエチル（又はブチル）エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-

2-イミダゾリジノン、N-エチルモルホリン等の複素環類、スルホラン、ジメチルスルホキシド、3-スルホレン等の含硫黄化合物、ジアセトンアルコール、ジエタノールアミン等の多官能化合物、尿素誘導体が挙げられる。これらのうちグリセリン、ジエチレンギリコール等の多価アルコールがより好ましい。また上記の乾燥防止剤は単独で用いても良いし2種以上併用しても良い。これらの乾燥防止剤はインク中に10～50質量%含有することが好ましい。

10 【0203】浸透促進剤は、インクジェット用インクを紙により良く浸透させる目的で好適に使用される。浸透促進剤としてはエタノール、イソプロパノール、ブタノール、ジ（トリ）エチレンギリコールモノブチルエーテル、1,2-ヘキサンジオール等のアルコール類やラウリル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウムやノニオン性界面活性剤等を用いることができる。これらはインク中に5～30質量%含有すれば通常充分な効果があり、印字の滲み、紙抜け（プリントスルー）を起こさない添加量の範囲で使用するのが好ましい。

20 【0204】紫外線吸収剤は、画像の保存性を向上させる目的で使用される。紫外線吸収剤としては特開昭58-185677号公報、同61-190537号公報、特開平2-782号公報、同5-197075号公報、同9-34057号公報等に記載されたベンゾトリアゾール系化合物、特開昭46-2784号公報、特開平5-194483号公報、米国特許第3214463号等に記載されたベンゾフェノン系化合物、特公昭48-30492号公報、同56-21141号公報、特開平10-88106号公報等に記載された桂皮酸系化合物、特開平4-298503号公報、同8-53427号公報、同8-239368号公報、同10-182621号公報、特表平8-501291号公報等に記載されたトリアジン系化合物、リサーチディスクロージャーNo. 24239号に記載された化合物やスチルベン系、ベンズオキサゾール系化合物に代表される紫外線を吸収して蛍光を発する化合物、いわゆる蛍光増白剤も用いることができる。

30 【0205】褪色防止剤は、画像の保存性を向上させる目的で使用される。褪色防止剤としては、各種の有機系及び金属錯体系の褪色防止剤を使用することができる。有機の褪色防止剤としてはハイドロキノン類、アルコキシフェノール類、ジアルコキシフェノール類、フェノール類、アニリン類、アミン類、インダン類、クロマン類、アルコキシアニリン類、ヘテロ環類などがあり、金属錯体としてはニッケル錯体、亜鉛錯体などがある。より具体的にはリサーチディスクロージャーNo. 17643の第VIIのIないしJ項、同No. 15162、同No. 18716の650頁左欄、同No. 36544の527頁、同No. 307105の872頁、同No. 15162に引用された特許に記載された化合物や

40

特開昭62-215272号公報の127頁～137頁に記載された代表的化合物の一般式及び化合物例に含まれる化合物を使用することができる。

【0206】防黴剤としてはデヒドロ酢酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、ナトリウムピリジンチオナー1-オキシド、p-ヒドロキシ安息香酸エチルエステル、1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オンおよびその塩等が挙げられる。これらはインク中に0.02～1.00質量%使用するのが好ましい。

【0207】pH調整剤としては中和剤(有機塩基、無機アルカリ)を用いることができる。pH調整剤はインクジェット用インクの保存安定性を向上させる目的で、該インクジェット用インクがpH6～10と夏用に添加するのが好ましく、pH7～10となるように添加するのがより好ましい。

【0208】表面張力調整剤としてはノニオン、カチオンあるいはアニオン界面活性剤が挙げられる。なお、本発明のインクジェット用インクの表面張力は25～70mN/mが好ましい。さらに25～60mN/mが好ましい。また本発明のインクジェット用インクの粘度は30mPa·s以下が好ましい。更に20mPa·s以下に調整することができより好ましい。界面活性剤の例としては、脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルリン酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩等のアニオン系界面活性剤や、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、グリセリン脂肪酸エステル、オキシエチレンオキシプロピレンブロックコポリマー等のノニオン系界面活性剤が好ましい。また、アセチレン系ポリオキシエチレンオキシド界面活性剤であるSURFYNOLS (Air Products & Chemicals社)も好ましく用いられる。また、N,N-ジメチル-N-アルキルアミノキシドのようなアミノキシド型の両性界面活性剤等も好ましい。更に、特開昭59-157636号の第(37)～(38)頁、リサーチディスクロージャーNo. 308119(1989年)記載の界面活性剤として挙げたものも使うことができる。

【0209】消泡剤としては、フッ素系、シリコーン系化合物やEDTAに代表されるキレート剤等も必要に応じて使用することができる。

【0210】本発明のフタロシアニン系化合物を水性媒体に分散させる場合は、特開平11-286637号、特願2000-78491号、同2000-80259号、同2000-62370号のように色素と油溶性ポリマーとを含有する着色微粒子を水性媒体に分散したり、特願2000-78454号、同2000-78491号、同

2000-203856号、同2000-203857号のように高沸点有機溶媒に溶解した本発明の色素を水性媒体中に分散することが好ましい。本発明の色素を水性媒体に分散させる場合の具体的な方法、使用する油溶性ポリマー、高沸点有機溶剤、添加剤及びそれらの使用量は、上記特許公報等に記載されたものを好ましく使用することができる。あるいは、アゾ色素を固体のまま微粒子状態に分散してもよい。分散時には、分散剤や界面活性剤を使用することができる。分散装置としては、簡単なスターーラーやインペラーオン方式、インラインオン方式、ミル方式(例えば、コロイドミル、ボールミル、サンドミル、アトライター、ロールミル、アジテーターミル等)、超音波方式、高圧乳化分散方式(高圧ホモジナイザー；具体的な市販装置としてはゴーリンホモジナイザー、マイクロフレイダイザー、De BEE 2000等)を使用することができる。上記のインクジェット記録用インクの調製方法については、先述の特許公報等以外にも特開平5-148436号、同5-295312号、同7-97541号、同7-82515号、同7-118584号、特開平11-286637号、特願2000-87539号の各公報等に詳細が記載されていて、本発明のインクジェット記録用インクの調製にも利用できる。

【0211】水性媒体は、水を主成分とし、所望により、水混和性有機溶剤を添加した混合物を用いることができる。水混和性有機溶剤の例には、アルコール(例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、sec-ブタノール、t-ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール)、多価アルコール類(例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサンジオール、ペンタンジオール、グリセリン、ヘキサントリオール、チオジグリニル)、グリコール誘導体(例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングルコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル)、アミン(例えば、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、モルホリン、N-エチルモルホリ

ン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、ポリエチレンイミン、テトラメチルプロピレンジアミン) 及びその他の極性溶媒(例えば、ホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドン、2-オキサゾリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、アセトニトリル、アセトン) が含まれる。なお、水混和性有機溶剤は、二種類以上を併用してもよい。

【0212】本発明のインクジェット記録用インクは、該インク100質量部当たり、フタロシアニン系化合物を0.2~10質量部含有するのが好ましい。また、本発明のインクジェット用インクには、フタロシアニン系化合物とともに、他の着色剤を併用してもよい。2種類以上の着色剤を併用する場合は、本発明化合物を含む着色剤の含有量の合計量が上記範囲となっているのが好ましい。

【0213】本発明のインクジェット記録用インクは、単色の画像形成のみならず、フルカラーの画像形成に用いることができる。フルカラー画像を形成するために、マゼンタ色調インク、シアニン色調インク、及びイエロー色調インクを用いることができ、また、色調を整えるために、更にブラック色調インクを用いてもよい。

【0214】適用できるイエロー染料としては、任意のものを使用する事が出来る。例えばカップリング成分(以降カプラー成分と呼ぶ)としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類、ピラゾロンやピリドン等のようなヘテロ環類、開鎖型活性メチレン化合物類、などを有するアリールもしくはヘテリルアゾ染料；例えばカプラー成分として開鎖型活性メチレン化合物類などを有するアゾメチレン染料；例えばベンジリデン染料やモノメチノキソノール染料等のようなメチレン染料；例えばナフトキノン染料、アントラキノン染料等のようなキノン系染料などがあり、これ以外の染料種としてはキノフタロン染料、ニトロ・ニトロソ染料、アクリジン染料、アクリジン染料等を挙げることができる。

【0215】適用できるマゼンタ染料としては、任意のものを使用する事が出来る。例えばカプラー成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類などを有するアリールもしくはヘテリルアゾ染料；例えばカプラー成分としてピラゾロン類、ピラゾロトリアゾール類などを有するアゾメチレン染料；例えばアリーリデン染料、スチリル染料、メロシアニン染料、シアニン染料、オキソノール染料等のようなメチレン染料；ジフェニルメタン染料、トリフェニルメタン染料、キサンテン染料等のようなカルボニウム染料、例えばナフトキノン、アントラキノン、アントラピリドン等のようなキノン染料、例えばジオキサジン染料等のような縮合多環染料等を挙げることができる。

【0216】適用できるシアニン染料としては、任意のものを使用する事が出来る。例えばカプラー成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類などを有するアリールもしくはヘテリルアゾ染料；例えばカプラー成分としてフェノール類、ナフトール類、ピロロトリアゾールのようなヘテロ環類などを有するアゾメチレン染料；シアニン染料、オキソノール染料、メロシアニン染料などのようなポリメチレン染料；ジフェニルメタン染料、トリフェニルメタン染料、キサンテン染料などのカルボニウム染料；フタロシアニン染料；アントラキノン染料；インジゴ・チオインジゴ染料などを挙げができる。

【0217】各染料は、クロモフォアの一部が解離して初めてイエロー、マゼンタ、シアニンの各色を呈するものであっても良く、その場合のカウンターカチオンはアルカリ金属や、アンモニウムのような無機のカチオンであってもよいし、ピリジニウム、4級アンモニウム塩のような有機のカチオンであってもよく、さらにはそれらを部分構造に有するポリマーカチオンであってもよい。適用できる黒色材としては、ジスアゾ、トリスアゾ、テトラアゾ染料のほか、カーボンブラックの分散体を挙げができる。

【0218】【インクジェット記録方法】本発明のインクジェット記録方法は、インクジェット記録用インクにエネルギーを供与して、公知の受像材料、即ち普通紙、樹脂コート紙、例えば特開平8-169172号公報、同8-27693号公報、同2-276670号公報、同7-276789号公報、同9-323475号公報、特開昭62-238783号公報、特開平10-153989号公報、同10-217473号公報、同10-235995号公報、同10-337947号公報、同10-217597号公報、同10-337947号公報等に記載されているインクジェット専用紙、フィルム、電子写真共用紙、布帛、ガラス、金属、陶磁器等に画像を形成する。

【0219】画像を形成する際に、光沢性や耐水性を与えて耐候性を改善する目的からポリマー微粒子分散物(ポリマーラテックスともいう)を併用してもよい。ポリマーラテックスを受像材料に付与する時期については、着色剤を付与する前であっても、後であっても、また同時にあってもよく、したがって添加する場所も受像紙中であっても、インク中であってもよく、あるいはポリマーラテックス単独の液状物として使用しても良い。具体的には、特願2000-363090号、同2000-315231号、同2000-354380号、同2000-343944号、同2000-268952号、同2000-299465号、同2000-297365号に記載された方法を好ましく用いることができる。

【0220】以下に、本発明のインクを用いてインクジェットプリントをするのに用いられる記録紙及び記録フィルムについて説明する。記録紙及び記録フィルムにお

ける支持体は、LBKP、NBKP等の化学パルプ、GP、PGW、RMP、TMP、CTMP、CMP、CGP等の機械パルプ、DIP等の古紙パルプ等からなり、必要に応じて従来公知の顔料、バインダー、サイズ剤、定着剤、カチオン剤、紙力増強剤等の添加剤を混合し、長網抄紙機、円網抄紙機等の各種装置で製造されたもの等が使用可能である。これらの支持体の他に合成紙、プラスチックフィルムシートのいずれであってもよく、支持体の厚みは10~250μm、坪量は10~250g/m²が望ましい。支持体には、そのままインク受容層及びバックコート層を設けてもよいし、デンプン、ポリビニルアルコール等でサイズプレスやアンカーコート層を設けた後、インク受容層及びバックコート層を設けてもよい。更に支持体には、マシンカレンダー、TGカレンダー、ソフトカレンダー等のカレンダー装置により平坦化処理を行ってもよい。本発明では支持体としては、両面をポリオレフィン（例えば、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタート、ポリブテン及びそれらのコポリマー）でラミネートした紙及びプラスチックフィルムがより好ましく用いられる。ポリオレフィン中に、白色顔料（例えば、酸化チタン、酸化亜鉛）又は色味付け染料（例えば、コバルトブルー、群青、酸化ネオジウム）を添加することが好ましい。

【0221】支持体上に設けられるインク受容層には、顔料や水性バインダーが含有される。顔料としては、白色顔料が好ましく、白色顔料としては、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、クレー、珪藻土、合成非晶質シリカ、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、珪酸カルシウム、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトポン、ゼオライト、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、二酸化チタン、硫酸亜鉛、炭酸亜鉛等の白色無機顔料、スチレン系ピグメント、アクリル系ピグメント、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料等が挙げられる。インク受容層に含有される白色顔料としては、多孔性無機顔料が好ましく、特に細孔面積が大きい合成非晶質シリカ等が好適である。合成非晶質シリカは、乾式製造法によって得られる無水珪酸及び湿式製造法によって得られる含水珪酸のいずれも使用可能であるが、特に含水珪酸を使用することが望ましい。

【0222】インク受容層に含有される水性バインダーとしては、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリアルキレンオキサイド、ポリアルキレンオキサイド誘導体等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の分散性高分子等が挙げられる。これらの水性バインダーは単独又は2種以上併用して用いることができる。本発明においては、これらの中でも特にポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビ

ニルアルコールが顔料に対する付着性、インク受容層の耐剥離性の点で好適である。インク受容層は、顔料及び水性接着剤の他に媒染剤、耐水化剤、耐光性向上剤、界面活性剤、その他の添加剤を含有することができる。

【0223】インク受容層中に添加する媒染剤は、不動化されていることが好ましい。そのためには、ポリマー媒染剤が好ましく用いられる。ポリマー媒染剤については、特開昭48-28325号、同54-74430号、同54-124726号、同55-22766号、10同55-142339号、同60-23850号、同60-23851号、同60-23852号、同60-23853号、同60-57836号、同60-60643号、同60-118834号、同60-122940号、同60-122941号、同60-122942号、同60-235134号、特開平1-161236号の各公報、米国特許2484430号、同2548564号、同3148061号、同3309690号、同4115124号、同4124386号、同4193800号、同4273853号、同4282305号、同4450224号の各明細書に記載がある。特開平1-161236号公報の212~215頁に記載のポリマー媒染剤を含有する受像材料が特に好ましい。同公報記載のポリマー媒染剤を用いると、優れた画質の画像が得られ、かつ画像の耐光性が改善される。

【0224】耐水化剤は、画像の耐水化に有効であり、これらの耐水化剤としては、特にカチオン樹脂が望ましい。このようなカチオン樹脂としては、ポリアミドポリアミンエピクロルヒドリン、ポリエチレンイミン、ポリアミンスルホン、ジメチルジアリルアンモニウムクロライド重合物、カチオンポリアクリルアミド、コロイダルシリカ等が挙げられ、これらのカチオン樹脂の中で特にポリアミドポリアミンエピクロルヒドリンが好適である。これらのカチオン樹脂の含有量は、インク受容層の全固形分に対して1~15質量%が好ましく、特に3~10質量%であることが好ましい。

【0225】耐光性向上剤としては、硫酸亜鉛、酸化亜鉛、ヒンダードアミン系酸化防止剤、ベンゾフェノン系やベンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤等が挙げられる。これらの中で特に硫酸亜鉛が好適である。

【0226】界面活性剤は、塗布助剤、剥離改良剤、スペリ性改良剤あるいは帶電防止剤として機能する。界面活性剤については、特開昭62-173463号、同62-183457号の各公報に記載がある。界面活性剤の代わりに有機フルオロ化合物を用いてもよい。有機フルオロ化合物は、疎水性であることが好ましい。有機フルオロ化合物の例には、フッ素系界面活性剤、オイル状フッ素系化合物（例えば、フッ素油）及び固体状フッ素化合物樹脂（例えば、四フッ化エチレン樹脂）が含まれる。有機フルオロ化合物については、特公昭57-9053号（第8~17欄）、特開昭61-20994

号、同62-135826号の各公報に記載がある。その他のインク受容層に添加される添加剤としては、顔料分散剤、増粘剤、消泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、pH調整剤、マット剤、硬膜剤等が挙げられる。なお、インク受容層は1層でも2層でもよい。

【0227】記録紙及び記録フィルムには、バックコート層を設けることもでき、この層に添加可能な成分としては、白色顔料、水性バインダー、その他の成分が挙げられる。バックコート層に含有される白色顔料としては、例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、カオリン、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、サテンホワイト、珪酸アルミニウム、ケイソウ土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、コロイダルアルミナ、擬ペーマイト、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトポン、ゼオライト、加水ハロイサイト、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム等の白色無機顔料、スチレン系プラスチックピグメント、アクリル系プラスチックピグメント、ポリエチレン、マイクロカプセル、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料等が挙げられる。

【0228】バックコート層に含有される水性バインダーとしては、スチレン/マレイン酸塩共重合体、スチレン/アクリル酸塩共重合体、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオニ化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の分散性高分子等が挙げられる。バックコート層に含有されるその他の成分としては、消泡剤、抑泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、耐水化剤等が挙げられる。

【0229】インクジェット記録紙及び記録フィルムの*インク液Aの組成：

本発明のシアン化合物 (例示化合物101)	20.0 g
ジエチレングリコール	20.0 g
グリセリン	120.0 g
ジエチレングリコールモノブチルエーテル	230.0 g
2-ピロリドン	80.0 g
トリエタノールアミン	17.9 g
ベンゾトリアゾール	0.06 g
サーフィノールTG	8.5 g
PROXEL XL2	1.8 g

【0234】フタロシアニン系化合物を、下記表7に示すように変更した以外は、インク液Aの調製と同様にして、インク液B～J、比較用のインク液としてインク液101、102、103、104、105を調製した。染料を変更する場合は、添加量がインク液Aに対して等モルとなるように使用した。染料を2種以上併用する場合は等モルずつ使用した。

*構成層 (バックコート層を含む) には、ポリマーラテックスを添加してもよい。ポリマーラテックスは、寸度安定化、カール防止、接着防止、膜のひび割れ防止のような膜物性改良の目的で使用される。ポリマーラテックスについては、特開昭62-245258号、同62-1316648号、同62-110066号の各公報に記載がある。ガラス転移温度が低い (40°C以下の) ポリマーラテックスを媒染剤を含む層に添加すると、層のひび割れやカールを防止することができる。また、ガラス転移温度が高いポリマーラテックスをバックコート層に添加しても、カールを防止することができる。

【0230】本発明のインクはインクジェットの記録方式に制限はなく、公知の方式、例えば静電誘引力を利用してインクを吐出させる電荷制御方式、ピエゾ素子の振動圧力を利用するドロップオンデマンド方式 (圧力パルス方式)、電気信号を音響ビームに変えインクに照射して、放射圧を利用してインクを吐出させる音響インクジェット方式、及びインクを加熱して気泡を形成し、生じた圧力を利用するサーマルインクジェット方式等に用いられる。インクジェット記録方式には、フォトインクと称する濃度の低いインクを小さい体積で多数射出する方式、実質的に同じ色相で濃度の異なる複数のインクを用いて画質を改良する方式や無色透明のインクを用いる方式が含まれる。

【0231】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

【0232】【実施例1】下記の成分に脱イオン水を加え1リッターとした後、30～40°Cで加熱しながら1時間攪拌した。その後KOH 10 mol/LにてpH=9に調製し、平均孔径0.25 μmのミクロフィルターで減圧濾過しシアン用インク液を調製した。

【0233】

【0235】 (画像記録及び評価) 以上の本発明 (インク液A～J) 及び比較 (インク液101～105) のインクジェット用インクについて、下記評価を行った。その結果を表7に示した。なお、表7において、「色調」、「紙依存性」、「耐水性」及び「耐光性」は、各インクジェット用インクを、インクジェットプリンター (EPSON (株) 社製; PM-700C) でフォト光
--

沢紙 (EPSON社製PM写真紙<光沢> ; KA420PSK、EPSON) に画像を記録した後で評価したものである。

【0236】<色調>フォト光沢紙に形成した画像の390~730nm領域のインターバル10nmによる反射スペクトルをGRETAG SPM100-II (GRETAG社製) を用いて測色し、これをCIE (国際照明委員会) L*a*b*色空間系に基づいて、a*、b*を算出した。JNC (社団法人日本印刷産業機械工業会) のJAPAN Colour (日本印刷産業連合会のメンバー21社から提供された、各社の校正刷りのベタパッチを測色し、その平均値に対して色差 (ΔE) が最小になるように、Japan Colour Ink SF-90及びJapan Paperを使用して印刷したときの色) の標準シアンのカラーサンプルと比較してシアンとして好ましい色調を下記のように定義した。

L* : 53.6 ± 0.2 の範囲において、
 ○ : a* (-35.9 ± 6 の範囲) 、及び、b* (-5.0.4 ± 6 の範囲)

△ : a*、b*の一方のみ上記○で定義した好ましい領域
 × : a*、b*のいずれも上記○で定義した好ましい領域外

ここで、参考に用いたJAPAN Colourの標準シアンのカラーサンプルの測色値を以下に示す。

L* : 53.6 ± 0.2

a* : -37.4 ± 0.2

b* : -50.2 ± 0.2

ΔE : 0.4 (0.1~0.7)

(1) 印刷機: マンローランドR-704、インキ: Japan Colour SF-90、用紙: 特菱アート

(2) 測色: 測色計: X-rite 938、0/45 D50、2deg.、black back ing

【0237】<紙依存性>フォト光沢紙に形成した画像と、別途にプロフェショナルフォトペーパーPR101

(CANON社製; QBJPRA4) に形成した画像との色調を比較し、両画像間の差が小さい場合をA (良好) 、両画像間の差が大きい場合をB (不良) として、

二段階で評価した。

【0238】<耐水性>画像を形成したフォト光沢紙を、1時間室温乾燥した後、10秒間脱イオン水に浸漬し、室温にて自然乾燥させ、滲みを観察した。滲みが無いものをA、滲みが僅かに生じたものをB、滲みが多いものをCとして、三段階で評価した。

【0239】<耐光性>画像を形成したフォト光沢紙に、ウェザーメーター (アトラスC. I 65) を用いて、キセノン光 (85000lx) を7日間照射し、キセノン照射前後の画像濃度を反射濃度計 (X-Rite 310TR) を用いて測定し、色素残存率として評価した。なお、反射濃度は、1.1.5及び2.0の3点で測定した。何れの濃度でも色素残存率が70%以上の場合をA、1又は2点が70%未満をB、全ての濃度で70%未満の場合をCとして、三段階で評価した。

【0240】<暗熱保存性>画像を形成したフォト光沢紙を、80°C-15%RHの条件下で7日間試料を保存し、保存前後の画像濃度を反射濃度計 (X-Rite 310TR) を用いて測定し、色素残存率として評価した。色素残存率について反射濃度が1.1.5.2の3点にて評価し、いずれの濃度でも色素残存率が90%以上の場合をA、2点が90%未満の場合をB、全ての濃度で90%未満の場合をCとした。

【0241】<耐オゾンガス性>シーメンス型オゾナイザーの二重ガラス管内に乾燥空気を通して、5kV交流電圧を印加し、これを用いてオゾンガス濃度が0.5 ± 0.1 ppm、室温、暗所に設定されたボックス内に、前記画像を形成したフォト光沢紙を7日間放置し、オゾンガス下放置前後の画像濃度を反射濃度計 (X-Rite 310TR) を用いて測定し、色素残存率として評価した。なお、前記反射濃度は、1.1.5及び2.0の3点で測定した。ボックス内のオゾンガス濃度は、APPLICS製オゾンガスモニター (モデル: OZG-E M-01) を用いて設定した。何れの濃度でも色素残存率が70%以上の場合をA、1又は2点が70%未満をB、全ての濃度で70%未満の場合をCとして、三段階で評価した。

【0242】

【表7】

試料番号	色素番号	フタロシアニ構造 置換位置(α or β) 置換基(n)	色調	紙依存性	耐水性	耐光性	暗熱保存性	耐オゾン性
インク液A	101	β -位 ($n=4$)	○	A	A	A	A	A
インク液B	102	β -位 ($n=4$)	○	A	A	A	A	A
インク液C	103	β -位 ($n=4$)	○	A	A	A	A	A
インク液D	104	β -位 ($n=4$)	○	A	A	A	A	A
インク液E	109	β -位 ($n=4$)	○	A	A	A	A	A
インク液F	110	β -位 ($n=4$)	○	A	A	A	A	A
インク液G	111	β -位 ($n=4$)	○	A	A	A	A	A
インク液H	136	β -位 ($n=4$)	○	A	A	A	A	A
インク液I	137	β -位 ($n=4$)	○	A	A	A	A	A
インク液J	138	β -位 ($n=4$)	○	A	A	A	A	A
インク液101	比較化合物6	α, β -混合 ($n=4, 3, 2$)	△	B	B	B	B	C
インク液102	比較化合物7	β -位 ($n=4, 3, 2$)	○	B	B	B	B	C
インク液103	比較化合物8	α -位 ($n=4$)	△	B	B	B	B	C
インク液104	比較化合物9	α, β -混合 ($n=4$)	△	B	B	B	B	C
インク液105	比較化合物10	α, β -混合 ($n=4$)	△	B	B	B	B	B

【0243】表7から明らかなように、本発明のインクジェット用インクは色調に優れ、紙依存性が小さく、耐水性および耐光性並びに耐オゾン性に優れるものであった。特に耐光性、耐オゾン性等の画像保存性に優ることは明らかである。

【0244】【実施例2】実施例1で作製した同じカートリッジを、実施例1の同機にて画像を富士写真フィルム製インクジェットペーパーフォト光沢紙EXにプリントし、実施例1と同様な評価を行ったところ、実施例1と同様な結果が得られた。

【0245】【実施例3】実施例1で作製した同じインクを、インクジェットプリンターBJ-F850(CANON社製)のカートリッジに詰め、同機にて同社のフォト光沢紙GP-301に画像をプリントし、実施例1と同様な評価を行ったところ、実施例1と同様な結果が得られた。

【0246】【実施例4】実施例1の試験方法を、下記の環境試験方法に変更した以外は、実施例1と同じ操作を用いて実施例4の試験を行なった。すなわち、自動車の排気ガスなどの酸化性ガスと太陽光の照射を受ける屋外環境をシミュレートした酸化性ガス耐性試験方法として、 H. Iwano, et al; Journal of Imaging Science a

nd Technology, 38巻、140-142(1994)に記載の相対湿度80%、過酸化水素濃度120ppm、蛍光灯照射チャンバーを用いた酸化耐性試験方法を用いて試験した。結果は実施例1と同じであった。

【0247】

【発明の効果】本発明によれば、(1)有用な化学・医薬・農薬有機化合物中間体となり得る特定の構造の新規なフタロシアニン系色素誘導体が提供され、(2)三原色の色素として色再現性に優れた吸収特性を有し、且つ光、熱、湿度および環境中の活性ガスに対して十分な堅牢性を有する新規なフタロシアニン系化合物が提供され、(3)色相と堅牢性に優れた着色画像や着色材料を与える、インクジェットなどの印刷用のインク組成物、感熱転写型画像形成材料におけるインクシート、電子写真用のトナー、LCDやCCDで用いられるカラーフィルター用着色組成物、各種繊維の染色の為の染色液などの各種着色組成物が提供され、(4)特に、該フタロシアニン系化合物の使用により良好な色相を有し、光及び環境中の活性ガス、特にオゾンガスに対して堅牢性の高い画像を形成することができるインクジェット記録用インク及びインクジェット記録方法が提供される。

フロントページの続き

(72)発明者 矢吹 嘉治
神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フィルム株式会社内
(72)発明者 成瀬 英明
神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フィルム株式会社内

(72)発明者 大松 賢
神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フィルム株式会社内
Fターム(参考) 2C056 EA13 FC02
2H086 BA01 BA53 BA54 BA56 BA59
4C050 PA13
4J039 BC60 EA16 EA34 EA35 EA37
EA38 GA24